

SEMIEMPIRISCHE SCF-MO-BERECHNUNGEN DER
VALENZELEKTRONENSTRUKTUREN VON
GERMANIUM-, ARSEN-, SELEN- UND BROMVERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HANS-LOTHAR HASE
aus Korbach

Marburg/Lahn 1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

SEMIEMPIRISCHE SCF-MO-BERECHNUNGEN DER
VALENZELEKTRONENSTRUKTUREN VON
GERMANIUM-, ARSEN-, SELEN- UND BROMVERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

HANS-LOTHAR HASE

aus Korbach

Marburg/Lahn 1974



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der

Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 19.7.1974

Taq der mündlichen Prüfung: 6.8.1974

Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Schweig

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Friedrich Hensel

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1. CNDO/2-Formalismus	3
2.2. Erweiterung der CNDO/2-Methode auf die 4. Periode	10
2.2.1. Basisfunktionen	10
2.2.2. Überlappings- und Zweielektronenintegrale	11
2.2.3. Orbital-Elektro negativitäten $\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu})$	14
2.2.4. Atomparameter β_A^0	16
2.2.5. Bindungsenergien	16
2.2.6. Dipolmomentformeln	17
2.2.7. Quadrupolmomentformeln	20
2.3. Änderungen am CNDO/2-Computerprogramm	26
3. Ergebnisse	28
3.1. Ionisierungspotentiale	28
3.2. Bindungsenergien	28
3.3. Bindungslängen und Bindungswinkel	28
3.4. Dipolmomente	31
3.4.1. CNDO/2-Methode	31
3.4.2. CNDO/2D-Methode	36
3.5. Quadrupolmomente	38
3.5.1. CNDO/2-Methode	38
3.5.2. CNDO/2D-Methode	40
4. Spezielle Anwendungen der erweiterten CNDO/2-Methode	42
4.1. Die Elektronenstruktur des Arsenins (Arsabenzols)	42
4.2. Die Elektronenstruktur von 1- und 2-Arsanaphthalin	51

4.3.	Die Elektronenstruktur von 9-Arsaanthracen	57
4.4.	Die Elektronenstruktur von Phosphol und Arsol	63
4.5.	Die Elektronenstruktur von Selenophen	71
4.6.	Konformation von β -Silyl- und β -Germyläthyl- Kation und Anion	77
5.	Zusammenfassung	89
6.	Literaturverzeichnis	91

1. Einleitung

Die Berechnung der Wellenfunktion von großen Molekülen ist trotz der Entwicklung von leistungsfähigen elektronischen Rechenanlagen langwierig und kostspielig. Deshalb werden meist Näherungsmethoden benutzt, die empirische Parameter enthalten. Moleküleigenschaften, die auf der Grundlage der mit diesen Methoden erhaltenen Wellenfunktionen berechnet werden, erfüllen oft die an sie gestellten Anforderungen in Bezug auf die Genauigkeit der Ergebnisse.

Eines der bekanntesten Näherungsverfahren ist die CNDO/2-Methode, die von Pople, Santry und Segal entwickelt¹⁻³ und von den beiden letzteren⁴ auf die Elemente der dritten Periode erweitert wurde. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der CNDO/2-Methode sind u.a. die Berechnung von Orbitalenergien, Bindungsenergien, Gleichgewichtsgeometrien, Kraftkonstanten, Ladungsverteilung, Multipolmomenten, Polarisierbarkeiten, IR- und Raman-Intensitäten.

Reparametrisierungsversuche⁵⁻¹⁰, zum Teil unter Einschluß von Elementen der vierten Periode, wurden unternommen, um die Ergebnisse der CNDO/2-Methode zu verbessern; diese modifizierten Verfahren haben sich gegenüber der ursprünglichen CNDO/2-Methode nicht durchgesetzt.

In dieser Arbeit wird eine Erweiterung der CNDO/2-Methode auf die Elemente Germanium bis Brom durchgeführt, die konsequent die Methode von Pople et al.¹⁻⁴ fortsetzt. Moleküleigenschaften (Ionisierungspotentiale, Bindungsenergie, Ladungsverteilung, Multipol-

momente, etc.) von Germanium-, Arsen-, Selen- und Bromverbindungen werden berechnet und, sofern vorhanden, mit experimentellen Werten verglichen.

2. Theorie

2.1. CNDO/2-Formalismus

Die wahre Wellenfunktion Ψ eines Moleküls ist eine Lösung der Schrödingergleichung, die jedoch nur für Zweiteilchensysteme exakt zu berechnen ist. Um Näherungslösungen für größere Systeme zu erhalten, macht man folgende vereinfachende Annahmen:

- a) die Kerne verändern ihre Lage nicht (Born-Oppenheimer-Approximation),
- b) die potentielle Energie eines Teilchens hängt nur von seinem Ort ab (magnetische Kräfte werden vernachlässigt),
- c) die Elektronen bewegen sich unabhängig voneinander (Orbital-Approximation).

Aus diesen Annahmen folgt, daß man die Wellenfunktion Ψ^{el} aller N Elektronen von den Kernen getrennt berechnen und auf N Einelektronenfunktionen ψ_i (Molekülorbitale, MOs) zurückführen kann. Berücksichtigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion Ψ^{el} gegenüber der Vertauschung von zwei beliebigen Elektronen erfordert die Beschreibung der Wellenfunktion durch (mindestens) eine Slater-Determinante:

$$\Psi^{el} = (N!)^{-\frac{1}{2}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N| \quad (1)$$

Die Einelektronenfunktionen ψ_1 bis ψ_N sind Eigenfunktionen des Hartree-Fock-Operators $\underline{F}$, der durch die Näherungen a) bis c) und die Form des Ansatzes der Wellenfunktion (s. Gl. (1)) aus dem wahren Hamilton-Operator hervorgeht:

$$\underline{F}\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

Im Rahmen der linearen Variationsmethode von Roothaan¹¹ werden die Molekülorbitale ψ_i in der endlichen Basis der M linear unabhängigen Funktionen ϕ_μ entwickelt:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3)$$

Die Koeffizienten $c_{\mu i}$ und die Eigenwerte ϵ_i sind gegeben durch das lineare homogene Gleichungssystem:

$$\sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, M \quad (4)$$

$S_{\mu\nu}$ ist das Überlappungsintegral:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu d\tau \quad (5)$$

und $F_{\mu\nu}$ ist ein Element der Fock-Matrix F ; für den Fall, daß jeweils zwei besetzte MOs ψ_i denselben Ortsanteil besitzen, ist es gegeben durch:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \right] \quad (6)$$

$H_{\mu\nu}$ ist der sog. Core-Anteil; er enthält die kinetische Energie (Laplace-Operator Δ) und die potentielle Energie (V_B) eines Elektrons im Feld der Atomkerne B:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \left[-\frac{1}{2} \Delta - \sum_B V_B \right] \phi_\nu d\tau \quad (7)$$

$P_{\mu\nu}$ ist ein Element der Density Matrix erster Ordnung (N_i = Zahl der Elektronen in dem MO ψ_i):

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^N N_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (8)$$

$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ ist das Zweielektronenintegral:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9)$$

Durch die "Zero Differential Overlap" (ZDO)-Näherung vereinfacht sich die Roothaan-Gleichung (4) zu:

$$\sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, M \quad (10)$$

Die Elemente der Fock-Matrix werden durch Wegfall vieler Ein- und Zweielektronenintegrale zu:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{\nu} P_{\nu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad (11)$$

bzw.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad (12)$$

Der Core-Anteil $H_{\mu\mu}$ eines Elektrons in der Funktion ϕ_μ mit Ursprung an Atom A kann aufgeteilt werden bezüglich der kinetischen und potentiellen Energie im Feld von Atom A ($U_{\mu\mu}$) und der potentiellen Energie im Feld aller anderen Kerne:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad (13)$$

mit

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \Delta - V_A | \mu \rangle \quad (14)$$

Der Core-Anteil $H_{\mu\nu}$ vereinfacht sich durch die ZDO-Näherung zu (ϕ_μ an Atom A, ϕ_ν an Atom B):

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \Delta - V_A - V_B | \nu \rangle \quad (15)$$

und wird als Resonanzintegral $\beta_{\mu\nu}$ bezeichnet.

Bei der CNDO/2-Methode^{1,2,12} werden die Fock-Matrixelemente in (10) für einen Valenzbasissatz aus Slater type Orbitalen (STOs) berechnet. In dieser Basis sind die Resonanzintegrale nur dann von null verschieden, wenn ϕ_μ und ϕ_ν ihre Zentren an verschiedenen Atomen A und B haben.

Wegen Erhaltung der Rotationsinvarianz der Fock-Matrixelemente müssen alle Zweielektronenintegrale $\langle \mu\mu|\nu\nu \rangle$ mit ϕ_μ an Atom A und ϕ_ν an Atom B gleichgesetzt werden¹:

$$\langle \mu\mu|\nu\nu \rangle = \gamma_{AB} \quad (16)$$

Das gleiche gilt für alle Einelektronenintegrale $\langle \mu|V_B|\mu \rangle$ mit ϕ_μ an Atom A:

$$\langle \mu|V_B|\mu \rangle = V_{AB} \quad (17)$$

In der CNDO/2-Methode werden statt der exakten Werte von $U_{\mu\mu}$ em-

empirische Parameter verwendet ^{3,12}:

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA} \quad (18)$$

worin I_{μ} und A_{μ} Orbital-Ionisierungspotential bzw. Orbital-Elektro-negativität von ϕ_{μ} sind. Z_A ist die Ladung von Kern und inneren Schalen (Core-Ladung) von Atom A.

Die Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ werden proportional zu den Überlappungsintegralen gesetzt. Für zwei Orbitale ϕ_{μ} an Atom A und ϕ_{ν} an Atom B wird das Resonanzintegral berechnet durch:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (19)$$

mit dem Bonding-Parameter:

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}K(\beta_A^0 + \beta_B^0) \quad (20)$$

β_A^0 und β_B^0 sind empirische Atomparameter; K erhält den Wert 0.75, wenn eines der Atome A oder B ein Element der dritten Periode ist, andernfalls besitzt K den Wert 1.0 ^{4,12}.

Die Integrale V_{AB} werden näherungsweise ersetzt durch die Beziehung:

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (21)$$

Die Zweielektronenintegrale γ_{AB} werden über s-Orbitalen an den Atomen A und B berechnet:

$$\gamma_{AB} = \iint \phi_{s(A)}^2 (1) r_{12}^{-1} \phi_{s(B)}^2 (2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (22)$$

Mit den Gleichungen (13) bis (22) und der Zusammenfassung der Diagonalelemente der Density-Matrix von Orbitalen ϕ_μ an einem Atom A:

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} \quad (23)$$

werden aus den Gleichungen (11) und (12) für die Berechnung der Fock-Matrixelemente die folgenden CND0/2-Gleichungen erhalten ¹²:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (24)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (25)$$

Die Roothaan-Gleichung (4) kann unter Verwendung der Matrixschreibweise umgeformt werden zu:

$$F C = S C E \quad (26)$$

S ist die Matrix der Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$, die Matrix C enthält die Koeffizienten $c_{\mu i}$ der MOs (s. Gl. (3)) als Spalten C_i (Eigenvektoren) und E ist eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten ϵ_i . In einer Orthonormalbasis ($S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$) reduziert sich (26) zu:

$$F' C' = C' E \quad (27)$$

Die Eigenvektoren C_i und C'_i unterscheiden sich durch ihre Normierung, da in (26) Überlappungen berücksichtigt werden. Die Eigenvektoren aus (26) und (27) lassen sich durch Transformation mit

der benutzten Orthogonalisierungsmatrix ineinander überführen. Am häufigsten wird die Löwdin-Transformation ¹³:

$$C_i = S^{-\frac{1}{2}} C_i' \quad (28)$$

benutzt. Wendet man die Transformation (28) auf die Eigenvektoren der CNDO/2-Methode (s. Gl. (10) bzw. (27)) an, so sind die resultierenden Eigenvektoren C_i formal vergleichbar den Lösungen der Root-haan-Gleichung (4) bzw. (26). Ein derart modifiziertes Verfahren wird als CNDO/2D-Methode ^{14,15} bezeichnet.

2.2. Erweiterung der CNDO/2-Methode auf die 4. Periode

2.2.1. Basisfunktionen

Wie bei den ersten drei Perioden¹² werden bei den Elementen der vierten Periode Slater type Orbitale (STOs) als Basisfunktionen benutzt. Sie haben die Form¹²:

$$\phi(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (29)$$

N ist eine Normierungskonstante, n, l und m sind Haupt-, Neben- und Magnetquantenzahlen, $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ ist eine Kugelfunktion und ξ ist der Orbitalexponent:

$$\xi = \frac{Z_A^{-s}}{n^*} \quad (30)$$

Z_A ist die Kernladungszahl von Atom A, s eine nach den Slater-Regeln¹⁶ berechnete Abschirmkonstante und n^* eine effektive Hauptquantenzahl, die nach Slater¹⁶ statt n einzusetzen ist, und zwar in (29) auch im Exponenten von r. Bei der Hauptquantenzahl $n = 4$ besitzt n^* den Wert 3.7. Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ und Zweielektronenintegrale γ_{AB} über Funktionen mit einem gebrochenen Exponenten in r sind analytisch nicht lösbar. Übereinstimmend mit Pople et al.¹² wird im Exponenten von r statt der effektiven Hauptquantenzahl n^* die Quantenzahl n eingesetzt.

Der Orbitalexponent ξ der d-Orbitale eines Atoms wird, wie bei den Elementen der dritten Periode^{4,12}, dem der s- und p-Orbitale des Atoms gleichgesetzt (spd-Basis). Die numerischen Werte der Orbitalexponenten der Valenzorbitale der Elemente Germanium bis Brom

sind: Germanium: 1.527, Arsen: 1.702, Selen: 1.878, Brom: 2.054.

Die Kugelfunktion Y_1^m in (29) hat die analytische Form ¹²:

$$Y_1^m(\vartheta, \varphi) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_1^m(\cos \vartheta) \phi_m(\varphi) \quad (31)$$

$P_1^m(\cos \vartheta)$ ist das sog. Legendre Polynom:

$$P_1^m(\cos \vartheta) = \frac{(m+1)!}{8} \sin(m\vartheta) \sum_{u=0}^{l-m} C_{lmu} \cos^u \vartheta \quad (32)$$

Die Funktion $\phi_m(\varphi)$ hat für $m = 0$ den Wert $2\pi^{-\frac{1}{2}}$, ansonsten wird sie zu $\pi^{-\frac{1}{2}} \cos(m\varphi)$.

2.2.2. Überlappings- und Zweielektronenintegrale

Überlappingsintegrale $S_{\mu\nu}$ und Zweielektronenintegrale γ_{AB} über STOs kann man auf reduzierte Überlappingsintegrale $s(n_A, l_A, m, n_B, l_B)$ ¹² zurückführen. Mit den elliptischen Koordinaten ($r_A, r_B =$ Abstände von Atom A, bzw. B, $R_{AB} =$ Abstand zwischen Atom A und B):

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R_{AB}}, \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R_{AB}} \quad (33)$$

und den Abkürzungen:

$$\alpha = \xi_A \cdot R, \quad \beta = \xi_B \cdot R \quad (34)$$

sind die reduzierten Überlappingsintegrale gegeben durch ¹²:

$$s(n_A, l_A, m, n_B, l_B) = D(l_A, l_B, m) \sum_{ij} Y_{ij} \int_1^\infty \mu^l e^{-\frac{1}{2}(\alpha+\beta)\mu} d\mu.$$

$$\cdot \int_{-1}^1 v^j e^{-\frac{1}{2}(\alpha-\beta)v} dv \quad (35)$$

$D(l_A, l_B, m)$ ist eine Normierungskonstante; die Koeffizienten γ_{ij} ergeben sich aus folgender Beziehung:

$$\sum_{u=0}^{l_A-m} \sum_{v=0}^{l_B-m} C_{l_A m u} C_{l_B m v} (\mu^2-1)^m (1-v^2)^m (1+\mu v)^u (1-\mu v)^v \cdot (\mu+v)^n A^{-m-u} (\mu-v)^n B^{-m-v} = \sum_{ij} \gamma_{ij} \mu^i v^j \quad (36)$$

Die Konstanten C_{lmu} (s. a. Gl. (32)) sind aus Rekursionsformeln für die Legendre Polynome¹⁷ zu gewinnen; für $l = 0, 1$ und 2 sind die Werte in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Koeffizienten der Legendre Polynome

l	m	u	C_{lmu}
0	0	0	8
1	0	0	0
1	0	1	8
1	1	0	4
2	0	0	-4
2	0	1	0
2	0	2	12
2	1	0	0
2	1	1	12
2	2	0	4

Zur Berechnung von reduzierten Überlappungsintegralen mit n_A oder $n_B = 4$ müssen die zugehörigen Koeffizienten Y_{ij} bestimmt werden. Hierzu werden in (36) für alle binomischen Ausdrücke Polynome eingesetzt von der Form:

$$(a+b)^n = \sum_{v=0}^n \binom{n}{v} a^{n-v} b^v \quad (37)$$

$$(a-b)^n = \sum_{v=0}^n \binom{n}{v} a^{n-v} b^v (-1)^v \quad (38)$$

$\binom{n}{v}$ ist die abgekürzte Schreibweise für $n!/(v!(n-v)!)$. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} & \sum_{u=0}^{l_A-m} \sum_{v=0}^{l_B-m} C_{l_A mu} C_{l_B mv} \sum_{a=0}^m \sum_{b=0}^m \sum_{k=0}^u \sum_{l=0}^v \sum_{c=0}^{n_A-m-u} \sum_{d=0}^{n_B-m-v} \\ & \cdot \binom{m}{a} \binom{m}{b} \binom{u}{k} \binom{v}{l} \binom{n_A-m-u}{c} \binom{n_B-m-v}{d} (-1)^{a+b+l+d} \\ & \cdot \mu^{-2a+k+l+n_A-u-c+n_B-v-d} \nu^{2b+k+l+c+d} \\ & = \sum_{i,j=0} Y_{ij} \mu^i \nu^j \quad (39) \end{aligned}$$

Ein Koeffizient ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} Y_{ij} = & \sum_{u=0}^{l_A-m} \sum_{v=0}^{l_B-m} \sum_{a=0}^m \sum_{b=0}^m \sum_{k=0}^u \sum_{l=0}^v \sum_{c=0}^{n_A-m-u} \sum_{d=0}^{n_B-m-v} C_{l_A mu} \cdot \\ & \cdot C_{l_B mv} \binom{m}{a} \binom{m}{b} \binom{u}{k} \binom{v}{l} \binom{n_A-m-u}{c} \binom{n_B-m-v}{d} (-1)^{a+b+l+d} \quad (40) \end{aligned}$$

wobei nur solche Summenglieder berücksichtigt werden, die folgende Bedingungen erfüllen:

$$i = -2a+k+l+n_A-u-c+n_B-v-d$$

$$j = 2b+k+l+c+d \quad (41)$$

Sind an einem Überlappungsintegral nur s-Orbitale beteiligt, so läßt sich Gleichung (35) vereinfachen zu ¹²:

$$s(n_A, n_B) = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{n_A+n_B} Z_k \int_1^\infty u^k e^{-\frac{1}{2}(\alpha+\beta)u} du \cdot \int_{-1}^1 v^{n_A+n_B-k} e^{-\frac{1}{2}(\alpha-\beta)v} dv \quad (42)$$

Die Koeffizienten Z_k sind definiert durch:

$$(\mu+v)^{n_A} (\mu-v)^{n_B} = \sum_{k=0}^{n_A+n_B} Z_k \mu^k v^{(n_A+n_B-k)} \quad (43)$$

Einsetzen der Polynome (37) und (38) liefert die Beziehung:

$$Z_k = \sum_{i=0}^{n_A} \sum_{j=0}^{n_B} \binom{n_A}{i} \binom{n_B}{j} (-1)^j \quad (44)$$

wobei in der Doppelsumme nur solche Glieder zu berücksichtigen sind, für die gilt:

$$k = n_A + n_B - (i+j) \quad (45)$$

2.2.3. Orbital-Elektro negativitäten $\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$

Die Parameter $\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$ in der Gleichung (24) zur Berechnung der Diagonalelemente der Fock-Matrix werden als Orbital-Elektro negativitäten ¹⁸ bezeichnet. Orbital-Ionisierungspotentiale I_μ und -Elektronenaffinitäten A_μ sind definiert als Differenz zweier Zu-

standsennergien ². Das Ionisierungspotential eines Elektrons in einem 4s-Orbital an Atom A beispielsweise ist gleich der Differenz der Energien eines Kations A⁺ und des neutralen Atoms A:

$$I_s(A, 4s^m 4p^n) = E(A^+, 4s^{m-1} 4p^n) - E(A, 4s^m 4p^n) \quad (46)$$

m und n geben die Zahl der Elektronen in den 4s- und 4p-Orbitalen an. Die Orbital-Elektro negativitäten $\frac{1}{2}(I_s + A_s)$ und $\frac{1}{2}(I_p + A_p)$ werden für die 4s- und 4p-Orbitale der Elemente Germanium bis Brom aus berechneten Valenzzustands-Ionisierungspotentialen, -Elektronenaffinitäten und Promotionsenergien ^{3,19} erhalten und sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus spektroskopisch gemessenen Zustandsenergien ²⁰ entsprechend (46) erhaltene Werte sind dort beige fügt, wo alle zu einer Konfiguration gehörenden Terme beobachtet worden sind. Die Abweichungen zwischen berechneten und spektroskopischen Werten sind in allen Fällen geringer als 0.5 eV. Für $\frac{1}{2}(I_d + A_d)$ wird bei allen vier Elementen der Wert null angenommen ⁵.

Tabelle 2: Orbital-Elektro negativitäten (in eV)

Element	$\frac{1}{2}(I_s + A_s)$		$\frac{1}{2}(I_p + A_p)$	
	berechnet	spektr.	berechnet	spektr.
Ge	11.435	11.563	4.080	4.101
As	13.335	12.981	5.345	5.233
Se	16.315	—	7.100	6.770
Br	19.630	—	8.400	7.914

2.2.4. Atomparameter β_A^0

Die Bindungsparameter β_{AB}^0 setzen sich gemäß (20) aus den Atomparametern β_A^0 und β_B^0 der Atome A und B zusammen. Die Werte für β_A^0 wurden von Pople et al. ² so gewählt, daß die CNDO/2-Eigenvektoren von zweiatomigen Molekülen nach einer Löwdin-Transformation (s. Gl. (28)) optimal mit den Eigenvektoren der exakten Roothaan-Methode (s. Gl. (4)) übereinstimmen. Aus Ermangelung solcher Rechnungen von Verbindungen der Elemente Germanium bis Brom werden die Parameter β_A^0 durch Optimieren der berechneten Bindungslängen, Bindungswinkel, Dipolmomente und Ionisierungspotentiale bestimmt. Folgende Werte werden erhalten (in eV): $\beta_{Ge}^0 = -10$, $\beta_{As}^0 = -13$, $\beta_{Se}^0 = -16$, $\beta_{Br}^0 = -22$.

2.2.5. Bindungsenergien

Die Bindungsenergie eines Moleküls ist die Differenz zwischen der Gesamtenergie E_{ges} und der Summe der Energien der ungebundenen, neutralen Atome:

$$E_B = E_{ges} - \sum_A E_A \quad (47)$$

Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich zusammen aus der elektronischen Energie und der Abstoßungsenergie der Kerne (bzw. Kerne und innere Schalen) ¹²:

$$E_{ges} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A<B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad (48)$$

R_{AB} ist der Abstand zwischen den Atomen A und B.

Die Energie E_A eines Atoms setzt sich in der Valenzelektronen-Näherung zusammen aus den Energien $U_{\mu\mu}$ (s. Gl. (18)) der Valenzelektronen und der interelektronischen Wechselwirkung, die durch die CNDO/2-Methode auf die Abstoßungsintegrale γ_{AA} reduziert wird. Für ein Atom mit m Elektronen im s-Orbital und n Elektronen in den p-Orbitalen gilt ²:

$$E_A = mU_{ss} + nU_{pp} + \frac{1}{2}(m+n)(m+n-1)\gamma_{AA} \quad (49)$$

In Tabelle 3 sind die Werte von U_{ss} , U_{pp} , γ_{AA} (s. Abs. 2.2.2.) und E_A für die Elemente Germanium bis Brom zusammengestellt.

Tabelle 3: Elektronenenergien $U_{\mu\mu}$, Abstoßungsintegrale γ_{AA} und atomare Energien E_A (in a.u.)

Element	U_{ss}	U_{pp}	γ_{AA}	E_A
Ge	-1.4940	-1.2237	0.3068	-3.5948
As	-2.0286	-1.7350	0.3419	-5.8432
Se	-2.6747	-2.3361	0.3773	-9.0343
Br	-3.4040	-2.9913	0.4127	-13.0976

2.2.6. Dipolmomentformeln

Das Dipolmoment eines Moleküls läßt sich aufgliedern in Anteile der Kerne (bzw. Kerne und innere Schalen) und der Elektronen; für die z-Komponente des Dipolmoments gilt:

$$\mu(z) = \mu_K(z) + \mu_{El}(z) \quad (50)$$

mit

$$\mu_K(z) = \sum_A z_A z_A \quad (51)$$

wobei z_A die z-Koordinate von Atom A ist, und

$$\mu_{E1}(z) = - \int \rho_{E1} z dv \quad (52)$$

Einsetzen der Elektronendichte ¹²:

$$\rho_{E1} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (53)$$

liefert für den elektronischen Dipolanteil:

$$\begin{aligned} \mu_{E1}(z) &= - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu} z \phi_{\nu} dv \\ &= - \sum_A \sum_B \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu} z \phi_{\nu} dv \end{aligned} \quad (54)$$

Durch Integration mit der Substitution $z = z' + z_A$ folgt:

$$\mu_{E1}(z) = - \sum_A \sum_B \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} (S_{\mu\nu} z_A + M_{\mu\nu}^z) \quad (55)$$

mit Dipolintegralen $M_{\mu\nu}$, die lokale Atomkoordinaten z' enthalten:

$$M_{\mu\nu}^z = \int \phi_{\mu} z' \phi_{\nu} dv \quad (56)$$

Einsetzen der Brutto-Atompopulationen ²¹:

$$P_{AA} = \sum_B \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (57)$$

in (55) und Zusammenfassung der Dipolanteile von Kernen und Elektronen führt zu:

$$\mu(z) = \sum_A Q_A z_A - \sum_A \sum_B \sum_\mu^A \sum_\nu^B P_{\mu\nu} M_{\mu\nu}^z \quad (58)$$

wobei $Q_A (=Z_A - P_{AA})$ die Ladung von Atom A ist.

Durch die ZDO-Näherung wird (58) vereinfacht zu:

$$\mu(z) = \sum_A (Q_A z_A - \sum_\mu^A \sum_\nu^A P_{\mu\nu} M_{\mu\nu}^z) \quad (59)$$

Beiträge der Atome der ersten drei Perioden zum Dipolmoment gemäß (59) wurden zuvor berechnet ^{2,4,5,12}. Für Elemente der vierten Periode werden die Integrale $M_{\mu\nu}$ gelöst. Die Beiträge dieser Atome zu den Dipolmomentkomponenten lassen sich auftrennen in Anteile der Atomladungen, μ_Q , der sp-Atompolarisation, μ_{sp} , und der pd-Polarisation, μ_{pd} . Die drei Komponenten von μ_Q und μ_{sp} haben die gleiche Form, die Komponenten von μ_{pd} dagegen sind verschieden. Die Dipolanteile sind (in a.u.):

$$\mu_Q(z) = \sum_A Q_A z_A \quad (60)$$

$$\mu_{sp}(z) = \frac{-9}{\sqrt{3}} \sum_A \xi_A^{-1} P_{4s}(A), 4p_z(A) \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \mu_{pd}(x) = \frac{-9}{\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-1} & (P_{4p_x}(A), 4d_{x^2-y^2}(A) + P_{4p_y}(A), 4d_{xy}(A) \\ & + P_{4p_z}(A), 4d_{xz}(A) - \frac{1}{\sqrt{3}} P_{4p_x}(A), 4d_z^2(A)) \quad (62) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{pd}(y) = \frac{-9}{\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-1} & (P_{4p_x}(A), 4d_{xy}(A) - P_{4p_y}(A), 4d_{x^2-y^2}(A) \\ & + P_{4p_z}(A), 4d_{yz}(A) - \frac{1}{\sqrt{3}} P_{4p_y}(A), 4d_z^2(A)) \quad (63) \end{aligned}$$

$$\mu_{pd}(z) = \frac{9}{\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-1} (P_{4p_x}(A), 4d_{xz}(A) + P_{4p_y}(A), 4d_{yz}(A) + \frac{2}{\sqrt{3}} P_{4p_z}(A), 4d_{z^2}(A)) \quad (64)$$

Normiert man die Eigenvektoren der CNDO/2-Methode um unter Berücksichtigung von Überlappungen (CNDO/2D-Methode), so sind die Dipolmomentkomponenten entsprechend (58) (s. Abs. 2.3.) zu berechnen. Eine Aufteilung in verschiedene Polarisationsbeiträge ist dann wegen der Zweizentrenintegrale $M_{\mu\nu}$ nicht möglich.

2.2.7. Quadrupolmomentformeln

Die Elemente des diagonalisierten Quadrupolmomenttensors bestehen aus Beiträgen der Atomkerne (bzw. Kerne und innere Schalen) und der Elektronen; für das Element in z-Richtung gilt:

$$\Theta_{zz} = \Theta_{zz,K} + \Theta_{zz,E1} \quad (65)$$

mit den Anteilen ²²:

$$\Theta_{zz,K} = \frac{1}{2} \sum_A Z_A (2z_A^2 - x_A^2 - y_A^2) \quad (66)$$

und

$$\Theta_{zz,E1} = -\frac{1}{2} \int \rho_{E1} (2z^2 - x^2 - y^2) dv \quad (67)$$

Einsetzen von (53) liefert für den elektronischen Anteil:

$$\Theta_{zz,E1} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu} (2z^2 - x^2 - y^2) \phi_{\nu} dv \quad (68)$$

Integration nach Einführung der Substitutionen $x = x' + x_A$, $y = y' + y_A$ und $z = z' + z_A$ ergibt:

$$\theta_{zz, \epsilon I} = -\frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} \left[2Q_{\mu\nu}^z - Q_{\mu\nu}^x - Q_{\mu\nu}^y + 4z_A M_{\mu\nu}^z - \right. \\ \left. 2x_A M_{\mu\nu}^x - 2y_A M_{\mu\nu}^y + (2z_A^2 - x_A^2 - y_A^2) S_{\mu\nu} \right] \quad (69)$$

mit den Momentintegralen:

$$Q_{\mu\nu}^z = \int \phi_{\mu} z'^2 \phi_{\nu} dv \quad (70)$$

Unter Berücksichtigung von (57) wird das gesamte Element des Quadrupolmomententensors in z-Richtung zusammengefaßt:

$$\theta_{zz} = \frac{1}{2} \sum_A Q_A (2z_A^2 - x_A^2 - y_A^2) \\ - \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} (2Q_{\mu\nu}^z - Q_{\mu\nu}^x - Q_{\mu\nu}^y + 4z_A M_{\mu\nu}^z - 2x_A M_{\mu\nu}^x - 2y_A M_{\mu\nu}^y) \quad (71)$$

Durch die ZD0-Näherung entfallen alle Zweizentrenintegrale, sodaß (71) übergeht in:

$$\theta_{zz} = \frac{1}{2} \sum_A \left[Q_A (2z_A^2 - x_A^2 - y_A^2) - \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A P_{\mu\nu} (2Q_{\mu\nu}^z - Q_{\mu\nu}^x - Q_{\mu\nu}^y \right. \\ \left. + 4z_A M_{\mu\nu}^z - 2x_A M_{\mu\nu}^x - 2y_A M_{\mu\nu}^y) \right] \quad (72)$$

Die Beiträge der Elemente der ersten drei Perioden zum Quadrupolmoment gemäß (72) sind zuvor berechnet worden^{23,24}. Für Atome der vierten Periode werden die Einzentrenintegrale $Q_{\mu\nu}$ und $M_{\mu\nu}$ (s. Abs.

2.2.6.) gelöst. Die Beiträge dieser Atome zu den Elementen des Quadrupolmomenttensors werden aufgetrennt in einen Anteil der Atomladungen ($\Theta_{zz,Q}$), einen von der Wahl des Koordinatensystems abhängigen Anteil ($\Theta_{zz,v}$) und einen vom Koordinatensystem unabhängigen Beitrag ($\Theta_{zz,p}$). Die Diagonalelemente sind (in a.u.):

$$\Theta_{xx} = \Theta_{xx,Q} + \Theta_{xx,v} + \Theta_{xx,p} \quad (73)$$

mit

$$\Theta_{xx,Q} = \frac{1}{2} \sum_A Q_A (2x_A^2 - y_A^2 - z_A^2) \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{xx,v} = & -\frac{9}{\sqrt{3}} \sum_A \xi_A^{-1} (2x_A P_{4s}(A), 4p_x(A) - y_A P_{4s}(A), 4p_y(A) \\ & - z_A P_{4s}(A), 4p_z(A)) \\ & -\frac{9}{\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-1} \left[2x_A (P_{4p_x}(A), 4d_{x^2-y^2}(A) + P_{4p_y}(A), 4d_{xy}(A) \right. \\ & + P_{4p_z}(A), 4d_{xz}(A) - \frac{1}{\sqrt{3}} P_{4p_x}(A), 4d_z^2(A)) \\ & - y_A (P_{4p_x}(A), 4d_{xy}(A) - P_{4p_y}(A), 4d_{x^2-y^2}(A) \\ & + P_{4p_z}(A), 4d_{yz}(A) - \frac{1}{\sqrt{3}} P_{4p_y}(A), 4d_z^2(A)) \\ & - z_A (P_{4p_x}(A), 4d_{xz}(A) + P_{4p_y}(A), 4d_{yz}(A) \\ & \left. + \frac{2}{\sqrt{3}} P_{4p_z}(A), 4d_z^2(A)) \right] \quad (75) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Theta_{xx,p} = & -\frac{9}{2} \sum_A \xi_A^{-2} (2P_{4p_x}(A), 4p_x(A) - P_{4p_y}(A), 4p_y(A) \\ & - P_{4p_z}(A), 4p_z(A)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{45}{14} \sum_A \xi_A^{-2} (P_{4d_{xy}(A), 4d_{xy}(A)} + P_{4d_{xz}(A), 4d_{xz}(A)} + \\
 & P_{4d_{x^2-y^2}(A), 4d_{x^2-y^2}(A)} - P_{4d_z(A), 4d_z(A)} \\
 & - 2P_{4d_{yz}(A), 4d_{yz}(A)} - 2\sqrt{3}P_{4d_z(A), 4d_{x^2-y^2}(A)}) \\
 & - \frac{45}{2\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-2} (\sqrt{3}P_{4s(A), 4d_{x^2-y^2}(A)} - P_{4s(A), 4d_z(A)})
 \end{aligned} \tag{76}$$

$$\Theta_{yy} = \Theta_{yy,Q} + \Theta_{yy,v} + \Theta_{yy,p} \tag{77}$$

mit

$$\Theta_{yy,Q} = \frac{1}{2} \sum_A Q_A (2y_A^2 - x_A^2 - z_A^2) \tag{78}$$

$$\begin{aligned}
 \Theta_{yy,v} = & \frac{9}{\sqrt{3}} \sum_A \xi_A^{-1} (2y_A P_{4s(A), 4p_y(A)} - x_A P_{4s(A), 4p_x(A)} \\
 & - z_A P_{4s(A), 4p_z(A)}) \\
 & \frac{9}{\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-1} [2y_A (P_{4p_x(A), 4d_{xy}(A)} - P_{4p_y(A), 4d_{x^2-y^2}(A)} \\
 & + P_{4p_y(A), 4d_{yz}(A)} - \frac{1}{\sqrt{3}} P_{4p_y(A), 4d_z(A)}) \\
 & - x_A (P_{4p_x(A), 4d_{x^2-y^2}(A)} + P_{4p_y(A), 4d_{xy}(A)} \\
 & + P_{4p_z(A), 4d_{xz}(A)} - \frac{1}{\sqrt{3}} P_{4p_x(A), 4d_z(A)}) \\
 & - z_A (P_{4p_x(A), 4d_{xz}(A)} + P_{4p_y(A), 4d_{yz}(A)} \\
 & + \frac{2}{\sqrt{3}} P_{4p_z(A), 4d_z(A)})]
 \end{aligned} \tag{79}$$

$$\begin{aligned}
 \Theta_{yy,p} = & -\frac{9}{2} \sum_A \xi_A^{-2} (2^P 4p_y(A), 4p_y(A) -^P 4p_x(A), 4p_x(A) \\
 & -^P 4p_z(A), 4p_z(A)) \\
 & -\frac{45}{14} \sum_A \xi_A^{-2} (P 4d_{xy}(A), 4d_{xy}(A) +^P 4d_{yz}(A), 4d_{yz}(A) + \\
 & P 4d_{x^2-y^2}(A), 4d_{x^2-y^2}(A) -^P 4d_z^2(A), 4d_z^2(A) \\
 & -2^P 4d_{xz}(A), 4d_{xz}(A) + 2\sqrt{3}^P 4d_z^2(A), 4d_{x^2-y^2}(A)) \\
 & -\frac{45}{2\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-2} (-\sqrt{3}^P 4s(A), 4d_{x^2-y^2}(A) -^P 4s(A), 4d_z^2(A))
 \end{aligned} \quad (80)$$

$$\Theta_{zz} = \Theta_{zz,Q} + \Theta_{zz,v} + \Theta_{zz,p} \quad (81)$$

mit

$$\Theta_{zz,Q} = \frac{1}{2} \sum_A Q_A (2z_A^2 - x_A^2 - y_A^2) \quad (82)$$

$$\begin{aligned}
 \Theta_{zz,v} = & -\frac{9}{\sqrt{3}} \sum_A \xi_A^{-1} (2z_A^P 4s(A), 4p_z(A) -^x_A^P 4s(A), 4p_x(A) \\
 & -^y_A^P 4s(A), 4p_y(A)) \\
 & -\frac{9}{\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-1} [2z_A (P 4p_x(A), 4d_{xz}(A) +^P 4p_y(A), 4d_{yz}(A) \\
 & +\frac{2}{\sqrt{3}}^P 4p_z(A), 4d_z^2(A)) -^x_A (P 4p_x(A), 4d_{x^2-y^2}(A) \\
 & +^P 4p_y(A), 4d_{xy}(A) +^P 4p_z(A), 4d_{xz}(A) \\
 & -\frac{1}{\sqrt{3}}^P 4p_x(A), 4d_z^2(A)) -^y_A (P 4p_x(A), 4d_{xy}(A)
 \end{aligned}$$

$$-P_{4p_y(A), 4d_{x^2-y^2}(A)} + P_{4p_z(A), 4d_{yz}(A)} \\ \left[\frac{-1}{\sqrt{3}} P_{4p_y(A), 4d_{z^2}(A)} \right] \quad (83)$$

$$\Theta_{zz,p} = -\frac{9}{2} \sum_A \xi_A^{-2} (2P_{4p_z(A), 4p_z(A)} - P_{4p_x(A), 4p_x(A)} \\ - P_{4p_y(A), 4p_y(A)}) \\ - \frac{45}{14} \sum_A \xi_A^{-2} (P_{4d_{xz}(A), 4d_{xz}(A)} + 2P_{4d_{z^2}(A), 4d_{z^2}(A)} + \\ P_{4d_{yz}(A), 4d_{yz}(A)} - 2P_{4d_{xy}(A), 4d_{xy}(A)} - \\ 2P_{4d_{x^2-y^2}(A), 4d_{x^2-y^2}(A)}) \\ - \frac{45}{2\sqrt{5}} \sum_A \xi_A^{-2} \cdot 2P_{4s(A), 4d_{z^2}(A)} \quad (84)$$

Aus den Löwdin-transformierten Eigenvektoren der CNDO/2D-Methode sind die Elemente des diagonalisierten Quadrupolmomenttensors entsprechend (71) unter Einschluß der Zweizentren-Multipolintegrale $M_{\mu\nu}$ und $Q_{\mu\nu}$ zu berechnen.

2.3. Änderungen am CNDO/2-Computerprogramm

Zur numerischen Berechnung der Wellenfunktion und der daraus folgenden Eigenschaften von Verbindungen der Elemente Germanium bis Brom mit der CNDO/2-Methode werden am CNDO/2-FORTRAN-Programm¹² im wesentlichen folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Orbitalexponenten ξ_A (Unterprogramm (UP) INTGRL), Orbital-Elektro negativitäten $\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$, Atomparameter β_A^0 (UP HUCKCL) und atomare Energien E_A (UP CPRINT) werden eingefügt.
- b) Die Berechnung der Koeffizienten Y_{ij} und Z_k der reduzierten Überlappungsintegrale wird entsprechend Gleichungen (40) und (44) einprogrammiert (UPe COEFF, COEFFS und BINOM); die Tabellierung der Koeffizienten (UP COEFFT) entfällt.
- c) Die Dipolberechnung (UP CPRINT) wird um die Beiträge der Valenzorbitale der vierten Periode (s. Gl. (60) bis (64)) erweitert.
- d) Die Berechnung von Quadrupolmomenten wird an das CNDO/2-Programm angefügt (UP QUADRU). Formeln für die Beiträge der Elemente der ersten drei Perioden werden der Literatur^{23,24} entnommen; die Elemente der vierten Periode werden gemäß den Gleichungen (73) bis (84) berücksichtigt.

An das CNDO/2-Programm wird ein neuer Programmteil zur Erweiterung des Verfahrens zur CNDO/2D-Methode angeschlossen. Er besteht aus folgenden Teilen:

- a) Berechnung der Matrix $S^{-\frac{1}{2}}$ aus der Überlappungsmatrix¹⁵ (UPe MATR, EIGN),
- b) Durchführung der Löwdin-Transformation (28) und Berechnung der Brutto-Atompopulationen (57) (UP TRANS),

c) Berechnung von Dipol- und Quadrupolmomenten durch die Gleichungen (58) bzw. (71) (UP DIPOL). Die in (58) und (71) auftretenden Ein- und Zweizentrenintegrale $M_{\mu\nu}$ und $Q_{\mu\nu}$ werden mit dem Unterprogrammsystem INTE²⁵ in lokalen zweiatomigen Koordinatensystemen berechnet und in das molekulare Koordinatensystem transformiert (UP HARMTR).

3. Ergebnisse

3.1. Ionisierungspotentiale

Das Ionisierungspotential eines Elektrons in einem Molekülorbital ψ_i ist nach Koopmans' Theorem²⁶ näherungsweise gleich der negativen Orbitalenergie:

$$I_i = -\epsilon_i \quad (85)$$

Die Ionisierungspotentiale der obersten besetzten MOs einer Reihe von Verbindungen der Elemente Germanium bis Brom sind in Tabelle 4 angegeben zusammen mit gemessenen Werten. Die berechneten Ionisierungspotentiale liegen systematisch um 1-3 eV zu hoch. Dieses Ergebnis stimmt mit CNDO/2-Berechnungen überein, die nur Elemente der ersten drei Perioden enthalten³⁸. Die berechneten und gemessenen Werte zeigen jedoch dieselben Trends.

3.2. Bindungsenergien

Die Bindungsenergien von Molekülen, die die betrachteten Elemente der vierten Periode enthalten, werden nach (47) berechnet. Die Ergebnisse sind, zusammen mit den vorhandenen experimentellen Werten, in Tabelle 5 angegeben. Die Stabilität der Moleküle wird, bis auf GeH_4 und AsH_3 , durch die CNDO/2-Methode zu groß wiedergegeben.

3.3. Bindungslängen und Bindungswinkel

Für einige kleine Moleküle, die die Elemente Germanium bis Brom enthalten, wird die energieärmste Struktur durch systematische

Tabelle 4: Berechnete und experimentelle Ionisierungspotentiale
(in eV)

Verbindung	Berechnet	Exp.	Lit.
GeH_4	15.062	12.3	27
ClGeH_3	14.660	11.34	28
GeF_4	19.001	16.03	29
AsH_3	12.808	10.6	30
AsF_3	14.500	—	
AsCl_3	12.693	11.7	30
$\text{As}(\text{CH}_3)_3$	11.400	8.3	30
SeH_2	12.240	9.88	31
$\text{Se}(\text{CH}_3)_2$	11.343	8.2	32
BrH	13.890	11.62	33
BrF	14.109	11.9	34
BrCl	13.087	11.1	34
BrCH_3	12.791	10.54	35
BrCN	13.429	11.95	36
BrNO	12.388	—	
BrC_2H_3	12.447	9.82	37
BrC_2H_5	12.520	10.29	33

Variation von Bindungslängen und -winkeln (mit einem modifizierten CNDO/2-Computerprogramm) berechnet. Die Gleichgewichtsgeometrien stimmen gut mit den experimentellen Werten überein, wie Tabelle 6 zeigt. Die Bindungswinkel werden durch die CNDO/2-Methode besser wiedergegeben als die Bindungslängen.

Tabelle 5: Bindungsenergien (in eV)

Verbindung	Berechnet	Exp.	Lit.
GeH ₄	5.067	12.5	6
ClGeH ₃	11.932	—	
AsH ₃	8.954	9.1	6
AsF ₃	2.585	—	
AsCl ₃	30.225	—	
As(CH ₃) ₃	109.269	—	
SeH ₂	6.905	6.6	6
Se(CH ₃) ₂	71.405	—	
BrH	5.510	3.92	6
BrF	6.364	2.682	6
BrCl	12.816	2.324	6
BrCH ₃	39.633	16.640	6
BrCN	36.426	—	
BrNO	24.573	—	
BrC ₂ H ₃	61.253	—	
BrC ₂ H ₅	73.837	—	

Tabelle 6: Bindungslängen und Bindungswinkel

Verbindung	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]		Lit.
	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	
GeH ₄	1.726	1.527	109.5	109.5	39
AsH ₃	1.633	1.519	91.0	91.83	40
SeH ₂	1.551	1.460	92.1	91.0	41
BrH	1.618	1.414	—	—	42
BrF	1.618	1.7556	—	—	43
BrCl	1.810	2.138	—	—	44

3.4. Dipolmomente

3.4.1. CNDO/2-Methode

Dipolmomente werden für eine Reihe von Molekülen, die Elemente der vierten Periode enthalten, unter Verwendung der Gleichungen (60) bis (64) berechnet. In allen Fällen werden experimentelle Geometrien zugrunde gelegt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Das Vorzeichen der Dipolmomente ist so definiert, daß, bei symmetrischer Lage des Moleküls bezüglich einer Achse des Koordinatensystems, das erste Atom in der Formel (s. Tab. 7) in die positive Achsenrichtung weist. Bei BrNO liegt die Br-N-Verbindungsline parallel zu einer Koordinatenachse, bei BrC_2H_3 und BrC_2H_5 die C-C-Bindung; das Bromatom weist in die positive x-, bzw. xy-Richtung.

Die Dipolmomente von Verbindungen der Elemente der vierten Periode werden, wie die von Verbindungen, die Elemente der dritten Periode enthalten⁴, stark durch Beiträge der d-Orbitale (in Form von pd-Polarisation) beeinflusst. Zur Untersuchung des Anteils der 4d-Orbitale werden die Dipolmomente in Tabelle 7 deshalb aufgetrennt in Anteile, die von Nettoladungen (μ_Q), sp-Hybriden (μ_{sp}) und pd-Hybriden (μ_{pd}) herrühren (vgl. Gl. (61) bis (64)). Diese Dipolanteile geben die Ladungsverteilung in den Molekülen wieder, und zwar sowohl die Atomladungen (μ_Q) als auch die Atompolarisation (μ_{sp} und μ_{pd}).

a) Hydride

AsH_3 . Der Hauptanteil des Dipolmoments rührt von sp-Polarisation her, die umgekehrtes Vorzeichen besitzt wie die Beiträge der Atom-

Tabelle 7: Dipolmomente und Dipolmomentbeiträge (in Debye)

Verbindung	μ	μ_Q	μ_{sp}	μ_{pd}	μ_{exp}	Lit.
$ClGeH_3$	1.60	0.11	-0.22	1.70	2.124	45
AsH_3	1.26	1.45	-3.48	3.29	0.22	46
AsF_3	1.32	3.16	-3.15	1.31	2.57	47
$AsCl_3$	-1.17	1.79	-1.94	-1.03	1.6	48
$As(CH_3)_3$	-2.10	0.32	-4.62	2.19	0.86	49
SeH_2	0.02	0.02	-2.57	2.56	0.24	41
					0.62	50
$Se(CH_3)_2$	1.05	0.52	-1.93	2.47	1.32	51
BrH	-0.43	-0.44	-1.72	1.73	0.788	52
BrF	1.45	1.48	-0.83	0.80	1.29	43
$BrCl$	0.18	0.25	-0.32	0.26	0.57	44
$BrCH_3$	-1.82	-1.25	-1.71	1.13	1.797	53
$BrCN$	1.62	0.39	-0.57	1.80	2.94	54
$BrNO$	-0.60	-1.49	-0.66	1.30	1.80	55
BrC_2H_3	-1.90	-1.33	-1.80	1.24	1.417	56
BrC_2H_5	-2.30	-1.46	-1.72	0.88	2.03	57

ladungen und der pd-Polarisation (s. Tab. 7). Der pd-Anteil ist auf Grund des großen Orbitalexponenten der 4d-Orbitale (spd-Basis, s. Abs. 2.2.1.) sicher zu groß ⁴, weist aber in die richtige Richtung, um zusammen mit den anderen Beiträgen ein realistisches Dipolmoment zu liefern.

SeH_2 . Der Dipolanteil der Atomladungen ist praktisch null. Der relativ hohe sp-Polarisationsdipol am Selenatom gibt das experimentelle,

geringe Dipolmoment sehr schlecht wieder. Die Beteiligung von 4d-Orbitalen verbessert das berechnete Dipolmoment durch einen pd-Polarisationsbeitrag, der dem sp-Anteil entgegengerichtet ist. BrH . Sowohl μ_Q als auch μ_{sp} weisen in Richtung auf das Wasserstoffatom. Diesen Beiträgen steht der Anteil der pd-Polarisation entgegen; das berechnete Dipolmoment kommt dem experimentellen Wert nahe.

b) Halogenide

ClGeH_3 . Die Dipolanteile der Atomladungen und der sp-Hybride sind gering. Der Hauptanteil des Dipolmoments stammt von pd-Hybriden, und zwar sowohl vom Chloratom als auch vom Germanium.

AsH_3 . Wegen der großen Elektronegativitätsdifferenz der konstituierenden Atome sind die Atomladungen (s. Abbildung 1) und der entsprechende Dipolanteil beträchtlich. μ_Q ist ein gleich großer sp-Polarisationsbeitrag entgegengerichtet, dessen hoher Betrag auf die räumliche Ausdehnung des einsamen Elektronenpaares am Arsen zurückzuführen ist (vgl. mit AsH_3). Den Ausschlag gibt der Dipolanteil der pd-Polarisation.

AsCl_3 . Die Polarisierung des Moleküls auf Grund von Elektronegativitätsunterschieden ist geringer als bei AsF_3 (s. Abb. 1) und demzufolge auch der Dipolanteil der Atomladungen. Die sp-Hybridbeiträge des Arsens werden durch die entsprechenden Anteile der Chloratome zum Teil kompensiert. Bei der pd-Atompolarisation überwiegen die Beiträge der Chloratome den des Arsens (vgl. mit AsH_3 und AsF_3). Insgesamt resultiert ein Dipolmoment, das nahe beim experimentellen Wert liegt.

BrF . Eine starke Polarisierung des Moleküls ist die Ursache für einen großen Dipolanteil der Atomladungen. μ_{sp} stammt zum überwiegenden Teil vom nichtbindenden Elektronenpaar des Broms auf der dem

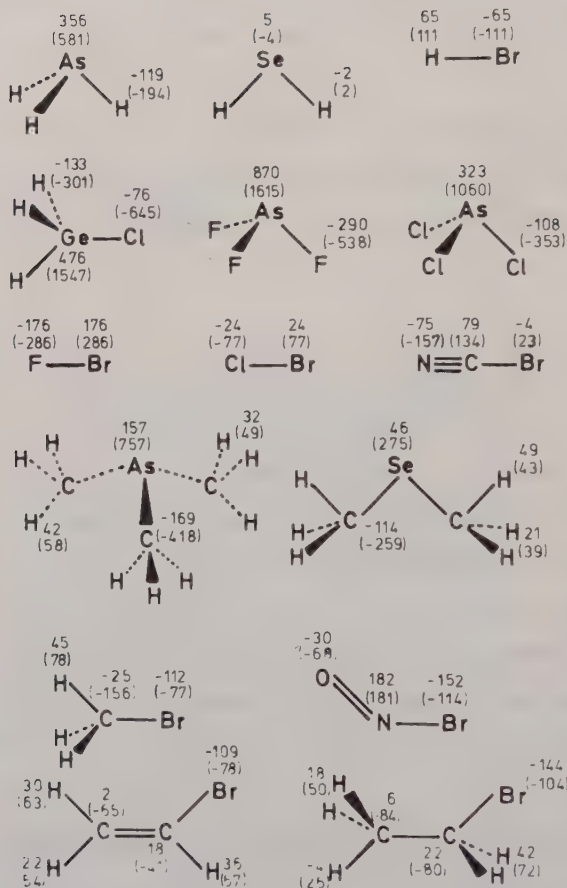


Abb. 1:

Mit der CNDO/2-Methode berechnete Atomladungen (Werte in Klammern mit der CNDO/2D-Methode) (in $10^{-3} e$)

Fluor abgewandten Seite (vgl. mit BrH) und ist dem Anteil μ_Q entgegengerichtet. μ_{pd} ist gleich groß, hat aber umgekehrtes Vorzeichen. Das berechnete Dipolmoment stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein.

BrCl. Die Polarisierung der Atomladungen ist gering (s. Abb. 1) und der entsprechende Dipolanteil klein. Die Dipolbeiträge der sp-Hybride heben sich fast auf (vgl. mit BrH). Auch der pd-Pola-

risationsbeitrag des Bromatoms wird um den des Chlors verringert (vgl. mit BrH und BrF). Das gesamte Dipolmoment liegt nahe beim experimentellen Wert.

c) Organische Verbindungen

$\text{As}(\text{CH}_3)_3$. Der Dipolanteil der Atomladungen ist gering; der Beitrag der sp -Polarisation dagegen ist sehr groß und stammt hauptsächlich vom einsamen Elektronenpaar am Arsen (vgl. mit AsH_3). Dieser große Beitrag wird durch die pd -Polarisation nur teilweise kompensiert, es resultiert ein zu großes Dipolmoment.

$\text{Se}(\text{CH}_3)_2$. Bei kleinem Anteil der Atomladungen wird das Dipolmoment durch den Anteil der sp -Polarisation und den größeren, entgegengerichteten Beitrag der pd -Polarisation bestimmt. Das Dipolmoment stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein.

BrCH_3 . Die Dipolanteile μ_Q und μ_{sp} weisen beide in Richtung vom Bromatom zur Methylgruppe, der Beitrag der pd -Polarisation hat umgekehrtes Vorzeichen. Das resultierende Dipolmoment ist fast identisch mit dem gemessenen Wert.

BrC_2H_3 , BrC_2H_5 . Die Dipolbeiträge μ_Q und μ_{sp} weisen bei beiden Molekülen vom Bromatom auf den Kohlenwasserstoffrest, μ_{pd} hat bei beiden die umgekehrte Richtung. Der Anteil der Atomladungen ist beim Äthylbromid etwas größer als beim Äthylenbromid, da die Ladung am Bromatom (s. Abb. 1) nicht durch $\text{p}_{\pi}\text{d}_{\pi}$ -Rückbindung verringert wird. Den größten Unterschied weisen die Beiträge der pd -Polarisation auf, beim Äthylenbromid ist μ_{pd} größer als beim Äthylbromid. Die Relation der beiden Gesamtmomente wird richtig wiedergegeben.

3.4.2. CNDO/2D-Methode

Aus den Löwdin-transformierten Eigenvektoren (s. CNDO/2D-Methode, Abs. 2.1.) der im vorigen Abschnitt betrachteten Moleküle werden die Dipolmomente nach Gleichung (58) berechnet. Die Ergebnisse sind, zusammen mit den Dipolmomenten der CNDO/2-Methode und den experimentellen Werten, in Tabelle 8 zusammengestellt.

Bei einem Teil der Moleküle, und zwar besonders den weniger polaren, liegen die mit der CNDO/2D-Methode berechneten Dipolmomente näher an den experimentellen Werten, bei anderen, und zwar besonders den polaren Molekülen, liegen sie weiter entfernt. Die schlechte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei polaren Verbindungen ist darauf zurückzuführen, daß die mit der CNDO/2D-Methode berechneten Atomladungen stärker polarisiert sind als die mit der CNDO/2-Methode berechneten (s. Abb. 1). Bei der Berechnung von Dipolmomenten von polaren Verbindungen mit der CNDO/2D-Methode tragen die Atomladungen unrealistisch stark zum gesamten Dipolmoment bei.

Bei den Molekülen in Tabelle 8 stimmen die mit der CNDO/2D-Methode berechneten Dipolmomente im Mittel nicht besser mit den experimentellen Werten überein als die mit der CNDO/2-Methode berechneten, es ergibt sich sogar eine geringfügige Verschlechterung um durchschnittlich 0.06 Debye.

Tabelle 8: Dipolmomente der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode
(in Debye)

Verbindung	CNDO/2	CNDO/2D	Exp.	Lit.
ClGeH_3	1.60	0.39	2.124	45
AsH_3	1.26	2.21	0.22	46
AsF_3	1.32	2.48	2.57	47
AsCl_3	-1.17	0.72	1.6	48
$\text{As}(\text{CH}_3)_3$	-2.10	-0.25	0.86	49
SeH_2	0.02	0.45	0.24	41
			0.62	50
$\text{Se}(\text{CH}_3)_2$	1.05	1.57	1.32	51
BrH	-0.43	-0.27	0.788	52
BrF	1.45	1.83	1.29	43
BrCl	0.18	0.41	0.57	44
BrCH_3	-1.82	-1.26	1.797	53
BrCN	1.62	1.79	2.94	54
BrNO	-0.60	-0.50	1.80	55
BrC_2H_3	-1.90	-1.35	1.417	56
BrC_2H_5	-2.30	-1.60	2.03	57

3.5. Quadrupolmomente

3.5.1. CNDO/2-Methode

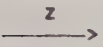
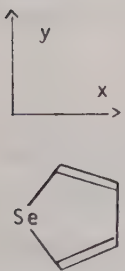
Für einige Moleküle, die Elemente der vierten Periode enthalten, werden molekulare Quadrupolmomente unter Verwendung der Gleichungen (73) bis (84) berechnet. In allen Fällen werden experimentelle Geometrien zugrunde gelegt. Da die Quadrupolmomente von der Wahl des Ursprungs abhängen²², werden die Koordinaten konventionsgemäß immer so gewählt, daß der Ursprung mit dem Schwerpunkt des Moleküls zusammenfällt.

Um den Einfluß der 4d-Orbitale auf die Quadrupolmomente zu untersuchen, werden Vergleichsrechnungen unter Ausschluß von d-Orbitalen (sp-Basis) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9, zusammen mit experimentellen Vergleichswerten, zusammengestellt. Die Orientierung der Moleküle im Koordinatensystem geht aus der Tabelle hervor.

Bei allen betrachteten achsialsymmetrischen Molekülen ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Quadrupolmomenten gut, sofern die Basis 4d-Orbitale enthält (spd-Basis). Bei Ausschluß von 4d-Polarisationsfunktionen stimmen die berechneten Werte weitaus schlechter mit den experimentellen überein. Eine Ausnahme bildet Bromwasserstoff, wo die d-Orbitale erwartungsgemäß nur gering an der Bindung beteiligt sind.

Bei Selenophen wird das berechnete Quadrupolmoment durch die Beteiligung von 4d-Orbitalen verbessert. Die Vorzeichen von allen Komponenten $\theta_{aa}(\text{spd})$ werden richtig wiedergegeben, allerdings

Tabelle 9: Quadrupolmomente in sp- und spd-Basis
(in 10^{-26} esu·cm²)

Verbindung 	aa	$\Theta_{aa}(sp)$	$\Theta_{aa}(spd)$	$\Theta_{aa}(exp)$	Lit.
HBr	zz	3.28	3.17	2.9, 3.9	58
BrF	zz	-1.03	0.15	1.3 $\pm$ 1.0	59
BrCH ₃	zz	1.53	3.39	3.55 $\pm$ 0.79	59
BrCN	zz	-12.00	-7.13	6.8 $\pm$ 4.0	58
				10.1	58
				-6.0 $\pm$ 1.1	60
BrCCH	zz	-0.25	5.01	8.5 $\pm$ 1.1	61
OCSe	zz	-5.98	0.05	-0.32 $\pm$ 0.24	59
	xx	-4.32	0.17	2.1 $\pm$ 1.7	62
	yy	3.59	2.37	6.5 $\pm$ 2.2	62
	zz	0.73	-2.54	-8.6 $\pm$ 2.8	62

sind die Beträge zu klein, besonders in der Richtung senkrecht zur Molekülebene (Θ_{zz}). Ähnliche Abweichungen bei planaren π -Systemen werden von Verbindungen der ersten drei Perioden berichtet^{23,24} und lassen den Schluß auf CNDO/2-Wellenfunktionen von π -Systemen zu, die senkrecht zur Molekülebene zu stark kontrahiert sind.

3.5.2. CNDO/2D-Methode

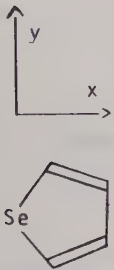
Die Quadrupolmomente der im vorigen Abschnitt betrachteten Moleküle werden aus den CNDO/2D-Wellenfunktionen mit Gleichung (71) berechnet. In Tabelle 10 sind die Quadrupolmomente der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode sowie die experimentellen Werte zusammengestellt.

Eine generell bessere Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten bei der CNDO/2D-Methode kann gegenüber der CNDO/2-Methode nicht festgestellt werden. Dieses Ergebnis stimmt nicht überein mit den Berechnungen von Quadrupolmomenten bei kleinen Molekülen, die nur Elemente der ersten beiden Perioden enthalten⁶³; dort wurde in allen betrachteten Fällen (fünf Moleküle) eine Verbesserung der Ergebnisse durch die Verwendung der CNDO/2D-Methode erzielt.

Eine deutliche Verbesserung der berechneten Quadrupolmomente ist bei den Verbindungen Bromacetylen und Selenophen zu beobachten. Die Änderung der Quadrupolmomente weist auf eine Verschiebung der Elektronendichte durch die Löwdin-Transformation der Eigenvektoren (s. Gl. (28)) aus den peripheren Bereichen der Moleküle in die π -Elektronensysteme hin.

Bei anderen Molekülen liefert die CNDO/2D-Methode nur unwesentlich bessere Quadrupolmomente als die CNDO/2-Methode, bei einigen sind die Werte sogar weiter von den experimentellen entfernt. Im Durchschnitt stimmen die mit der CNDO/2D-Methode berechneten Quadrupolmomentkomponenten um 0.47 Buckingham ($= 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^2$)

Tabelle 10: Quadrupolmomente der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode
(in 10^{-26} esu·cm²)

Verbindung z →	aa	θ_{aa} CNDO/2	θ_{aa} CNDO/2D	θ_{aa} Exp.	Lit.
HBr	zz	3.17	2.81	2.9, 3.9	58
BrF	zz	0.15	0.45	1.3 $\pm$ 1.0	59
BrCH ₃	zz	3.39	2.49	3.55 $\pm$ 0.79	59
BrCN	zz	-7.13	-3.94	6.8 $\pm$ 4.0	58
				10.1	58
				-6.0 $\pm$ 1.1	60
BrCCH	zz	5.01	7.33	8.5 $\pm$ 1.1	61
OCSe	zz	0.05	0.54	-0.32 $\pm$ 0.24	59
	xx	0.17	2.02	2.1 $\pm$ 1.7	62
	yy	2.37	1.26	6.5 $\pm$ 2.2	62
	zz	-2.54	-3.28	-8.6 $\pm$ 2.8	62

besser mit den gemessenen Werten überein als die der CNDO/2-Methode.

4. Spezielle Anwendungen der erweiterten CNDO/2-Methode

4.1. Die Elektronenstruktur des Arsenins (Arsabenzols)

Bisher wurden die Arsa-Aromaten

3 (Arsenin) ⁶⁴, ⁴^{65,66}, ⁵ ⁶⁷,

6 und 7 ⁶⁸ beschrieben. Eine

Röntgenstrukturanalyse von 7

wurde mitgeteilt ⁶⁹. Eine CNDO/2-

Berechnung des Phosphorins (2)

wurde veröffentlicht ⁷⁰. Arse-

nin wird mit der erweiterten

CNDO/2-Methode (bzw. CNDO/2D-

Methode) berechnet, und die Er-

gebnisse werden verglichen mit

denen von Pyridin (1) und Phos-

phorin. Bindungslängen und Bin-

dungswinkel von 3 werden den

entsprechenden Daten von 7 ⁶⁹ entnommen, die experimentellen Geo-

metrien von 1 und 2 sind bekannt ^{71,72}.



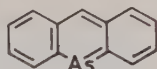
1



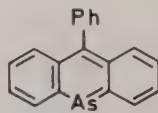
2



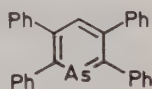
3



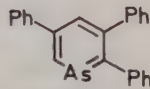
4



5



6



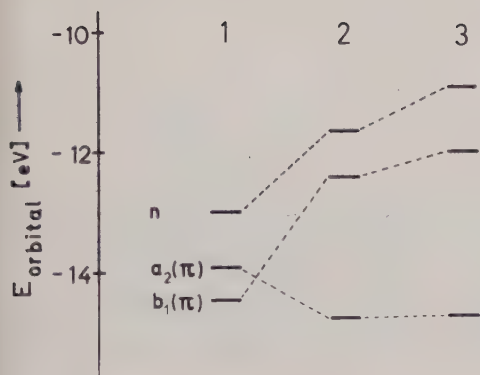
7

a) Orbitalenergien (Orbitalsequenz, Ionisierungspotentiale)

Die Orbitalenergien (E_{orbital}) der einsamen Elektronenpaare (n-MOs) und der beiden obersten besetzten π -MOs ($a_2(\pi)$, $b_1(\pi)$) von 1, 2 und 3 sind in einem Korrelationsdiagramm (Abb. 2) dargestellt. Die kürzlich ^{70,73} entdeckte Sequenzumkehr der beiden π -Orbitale von 1 ($a_2(\pi)/b_1(\pi)$) nach 2 ($b_1(\pi)/a_2(\pi)$) bleibt bei 3 erhalten.

In Abbildung 3 sind die gemessenen Ionisierungspotentiale der $b_1(\pi)$ -MOs von 1 bis 3 ⁷⁴ gegen die berechneten Orbitalenergien

Abb. 2:



Orbitalenergien der einsamen Elektronenpaare (n) und der beiden obersten besetzten π -MOs ($a_2(\pi)$ und $b_1(\pi)$) in Pyridin (1), Phosphorin (2) und Arsenin (3)

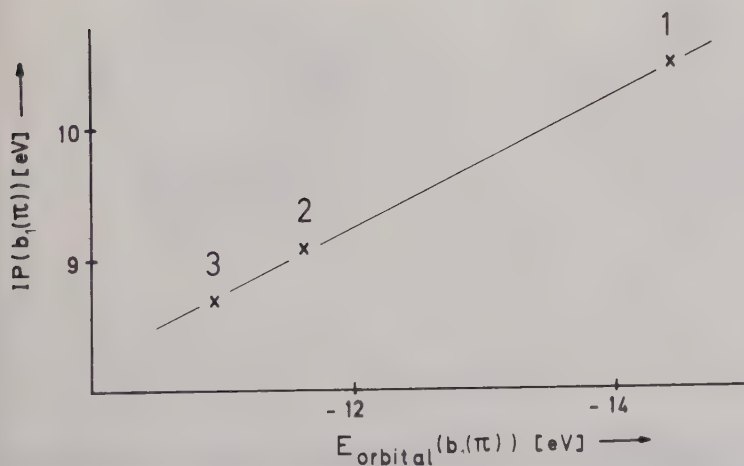


Abb. 3: Korrelation zwischen den gemessenen Ionisierungspotentialen (IP) der $b_1(\pi)$ -MOs (Ordinate) und den entsprechenden berechneten Orbitalenergien (E_{orbital}) (Abszisse) von Pyridin (1), Phosphorin (2) und Arsenin (3)

dieser MOs aufgetragen. Gemessene und berechnete Werte korrelieren gut miteinander.

b) Orbitale

Abbildung 4 zeigt die vom Computer gezeichnete ⁷⁵ Elektronendichte (in e/a.u.³) der einsamen Elektronenpaare, Abbildung 5 und 6 die entsprechend erhaltenen Dichten der $a_2(\pi)$ - und $b_1(\pi)$ -Orbitale in 1 bis 3 (die Linien gleicher Elektronendichte in Abb. 4 verlaufen

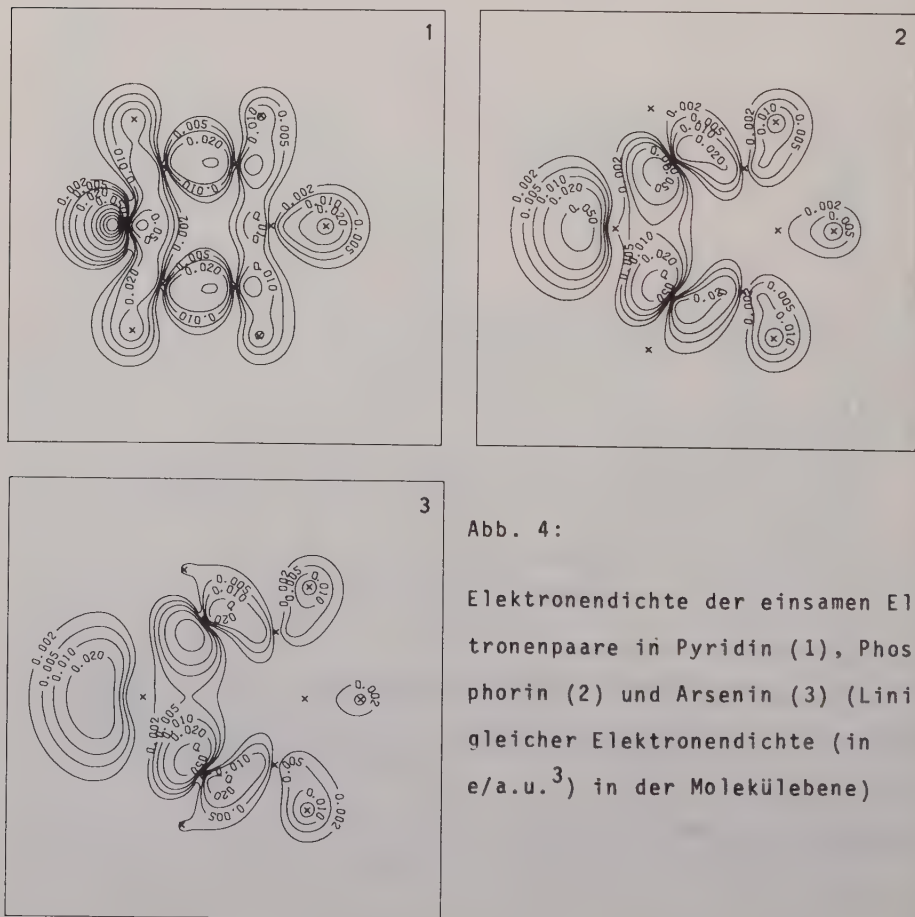


Abb. 4:

Elektronendichte der einsamen Elektronenpaare in Pyridin (1), Phosphorin (2) und Arsenin (3) (Linien gleicher Elektronendichte (in e/a.u.³) in der Molekülebene)

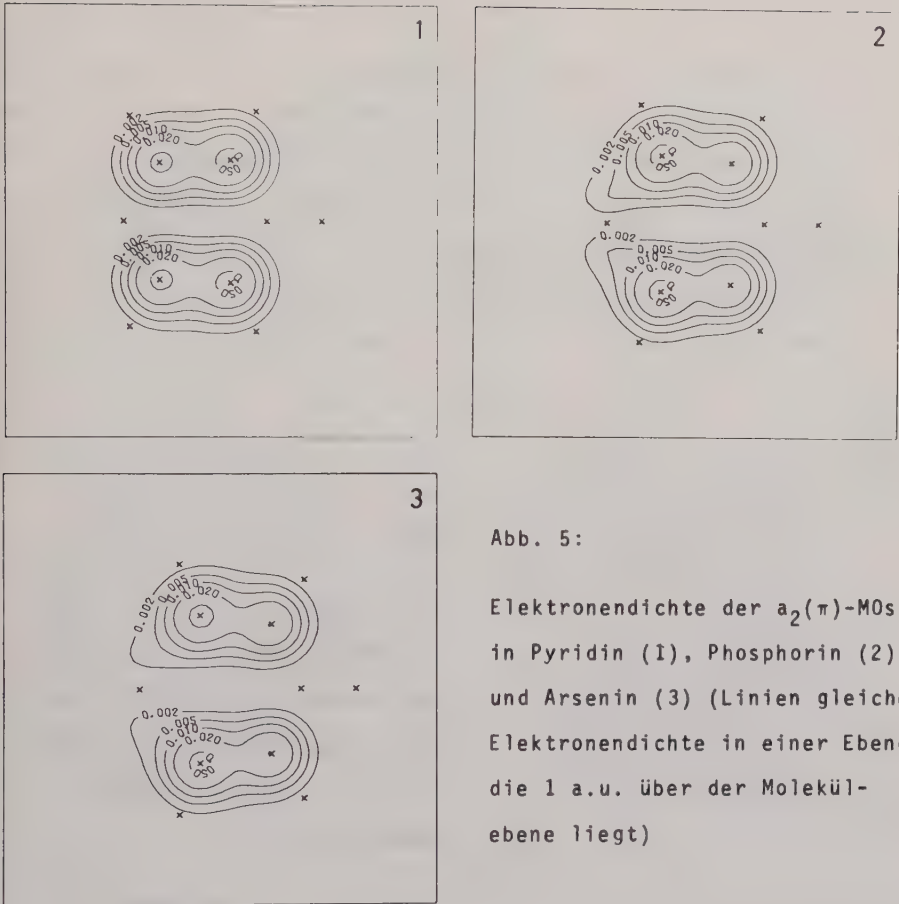
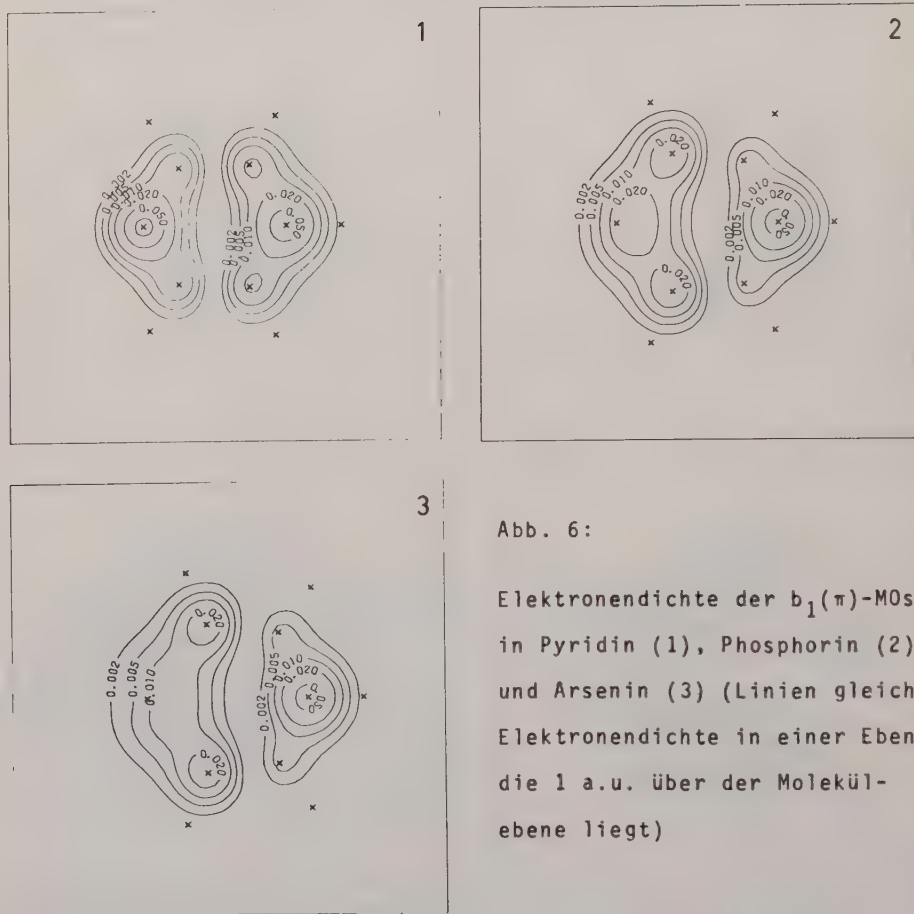


Abb. 5:

Elektronendichte der $a_2(\pi)$ -MOs in Pyridin (1), Phosphorin (2) und Arsenin (3) (Linien gleicher Elektronendichte in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt)

in der Molekülebene, in Abb. 5 und 6 in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt). Wegen der besseren Übereinstimmung mit Elektronendichten aus ab initio-Berechnungen ⁷⁶ werden statt der CNDO/2-Eigenvektoren die der CNDO/2D-Methode bei der Elektronendichteberechnung zugrunde gelegt.

Die einsamen Elektronenpaare sind nicht lokalisiert und ihre Aus-



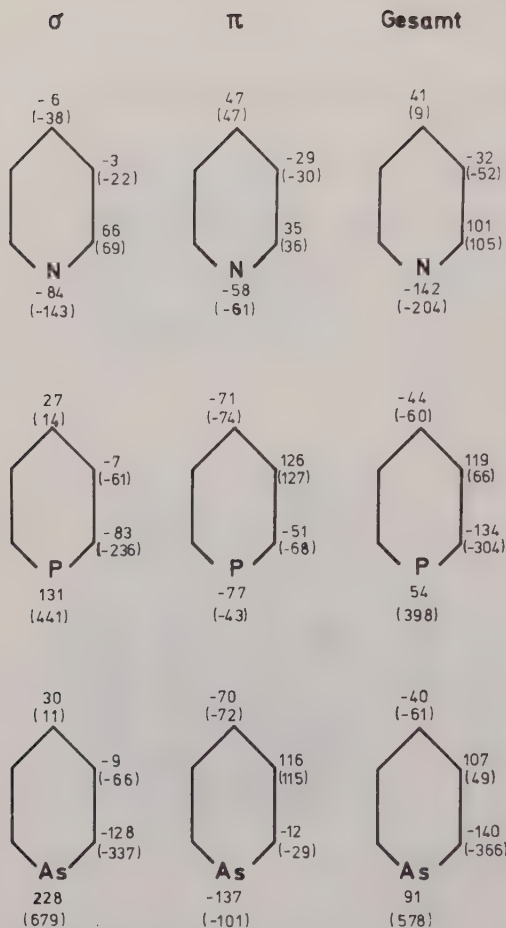


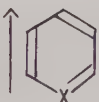
Abb. 8:

Ladungsverteilungsdiagramme (in $10^{-3}e$) der σ -, π - und Gesamtladungen von Pyridin, Phosphorin und Arsenin mit der CNDO/2-Methode (Werte mit der CNDO/2D-Methode in Klammern)

Dafür nehmen die π -Elektronenladungen am Heteroatom von 1 nach 3 zu (bei der CNDO/2D-Berechnung nimmt die π -Elektronenladung von 1 nach 2 leicht ab, nach 3 hin aber wieder stark zu). Die ungewöhnlich hohe π -Elektronenladung am Arsen in 3, bzw. am Phosphor in 2, ist auf eine Konjugation der d-Orbitale am Heteroatom mit dem π -System zurückzuführen. Die gesamten Atomladungen an allen Ringatomen kehren von 1 nach 2 ihr Vorzeichen um.

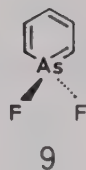
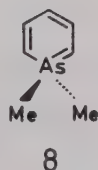
Die Dipolmomente der Gesamtladungsdichten von 1 bis 3, berechnet mit der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode, und die experimentellen Werte sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Von 1 nach 3 nimmt das Dipolmoment stark ab; bei den mit der CNDO/2D-Methode berechneten Werten erfolgt von 1 nach 2 eine Vorzeichenumkehr, das Dipolmoment weist bei 2 und 3 vom Ring zum Heteroatom. Der für 2 mit beiden Verfahren zu klein berechnete Wert wird wahrscheinlich durch die methodisch bedingte zu große 3d-Orbitalbeteiligung am Phosphoratom verursacht.

Tabelle 11: Dipolmomente (in Debye) von Pyridin, Phosphorin und Arsenin berechnet mit der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode

	CNDO/2	CNDO/2D	Exp.	Lit.
N	2.13	1.65	2.2	77
P	0.94	-0.46	1.54	78
As	0.76	-0.91	—	

d) 1.1-Disubstituierte Arsenine

1.1-Dimethylarsenin (8) und 1.1-Difluorarsenin (9) sind, im Gegensatz zu den bereits existierenden Phosphorverbindungen^{79,80} noch nicht dargestellt worden. Zur Voraussage der Substituenteneinflüsse auf die Orbitalenergien werden CNDO/2-Berechnungen von 8 und 9 durchgeführt.



Die Methylgruppen in 8 bewirken eine Erniedrigung des Ionisierungspotentials des $b_1(\pi)$ -MOs gegenüber dem von Arsenin (3) um ca. 1 eV (s. Abb. 9). Diese Energiedifferenz ist darauf zurückzuführen, daß das $4p_\pi$ -Orbital am Arsenatom überwiegend in den $\sigma(\text{As-C})$ -Bindungen lokalisiert ist und die π -Konjugation hauptsächlich über ein energetisch höher liegendes 4d-Orbital am Arsen erfolgt. Die Zunahme der Energie des $b_1(\pi)$ -MOs durch Substitution von Methylgruppen am Heteroatom wurde sowohl experimentell als auch rechnerisch bei der homologen Phosphorverbindung festgestellt ⁸¹. Auf die Energie des $a_2(\pi)$ -MOs hat die Methylsubstitution kaum Einfluß (ca. 0.1 eV), da eine Knotenfläche des MOs (s. Abb. 5) durch das Arsenatom verläuft.

In 9 ist das Ionisierungspotential des $b_1(\pi)$ -MOs gegenüber unsubstituiertem Arsenin leicht erhöht (ca. 0.2 eV); dies ist eine Folge des induktiven Einflusses der Fluoratome auf das $b_1(\pi)$ -MO, dem wie bei 8 eine gegenüber Arsenin erhöhte konjugative Beteiligung eines 4d-Orbitals am Arsenatom entgegenwirkt. Das $a_2(\pi)$ -MO wird durch 4d-Orbitale nicht beeinflusst (s. o.), der induktive Effekt der Fluoratome wirkt sich unvermindert aus und das MO sinkt um fast 1 eV ab.

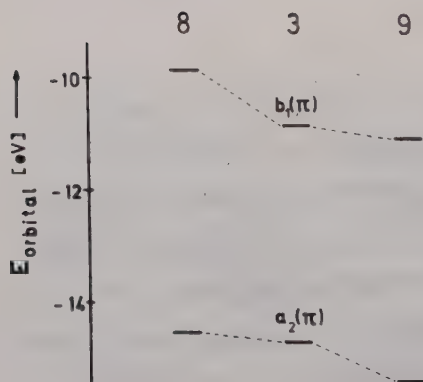
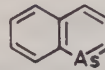


Abb. 9:

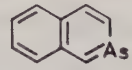
Ionisierungspotentiale der beiden obersten besetzten π -MOs ($b_1(\pi)$ und $a_2(\pi)$) in Arsenin (3), 1.1-Dimethylarsenin (8) und 1.1-Difluorarsenin (9)

4.2. Die Elektronenstruktur von 1- und 2-Arsanaphthalin

Über die Darstellung von Arsabenzolen (3,6,7) und Arsaanthracenen (4,5) (s. Abs. 4.1.) ist berichtet worden, nicht jedoch über die von Arsanaphthalinen. 1- und 2-Arsanaphthalin (10,11) werden mit der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode untersucht und die Ergebnisse verglichen mit Berechnungen der entsprechenden Stickstoff- und Phosphorverbindungen.



10



11

Es werden die Bindungslängen und Bindungswinkel von Arsenin ⁶⁹, bzw. Phosphorin ⁷², und Benzol ⁷¹ für die als planar angenommenen Strukturen von 10 und 11, bzw. den Phosphorhomologen, zugrunde gelegt. Die experimentellen Geometrien der entsprechenden Stickstoffverbindungen sind bekannt ⁷¹.

a) Orbitalenergien

In Abbildung 10 sind die Orbitalenergien der obersten besetzten MOs (HOMOs) von 10 und 11, den entsprechenden Stickstoff- und Phosphorverbindungen, sowie von Naphthalin dargestellt. Von den Stickstoff- zu den Phosphorverbindungen tritt keine Sequenzum-

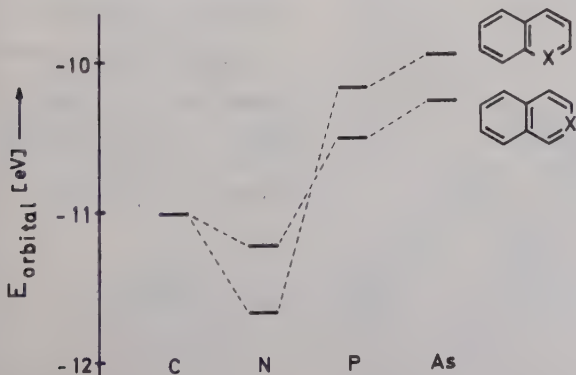


Abb. 10:

Orbitalenergien der HOMOs von 1- und 2-substituierten Naphthalinen

kehr der obersten besetzten π -MOs auf (s. dagegen Abs. 4.1.). Dieses Ergebnis wurde auch experimentell bestätigt^{81,82}. Bei den in 1-Stellung substituierten Verbindungen ist der Einfluß des Heteroatoms auf die Energie des HOMO bedeutend größer als bei den in 2-Stellung substituierten. Die Ursache dieses unterschiedlichen Einflusses der Substitution wird ersichtlich aus der Elektronendichteverteilung im HOMO des Naphthalins (s. Abb. 11, Elektronendichte (in $e/a.u.^3$), berechnet mit der CNDO/2D-Methode, in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt). Die Elektronendichte am Kohlenstoffatom C_1 ist dort erheblich größer als am Atom C_2 . Ersatz von C_1 durch ein Atom mit einer von Kohlenstoff verschiedenen Elektronegativität beeinflußt die Energie des HOMO deshalb stärker als Ersatz von C_2 . Die relative Lage der HOMO-Energien der 1- und 2-substituierten Naphthaline in der Reihe von der Stickstoff- zur Arsenverbindung ist die gleiche wie die der $b_1(\pi)$ -MOs in der Reihe Pyridin, Phosphorin, Arsenin (s. Abb. 2).

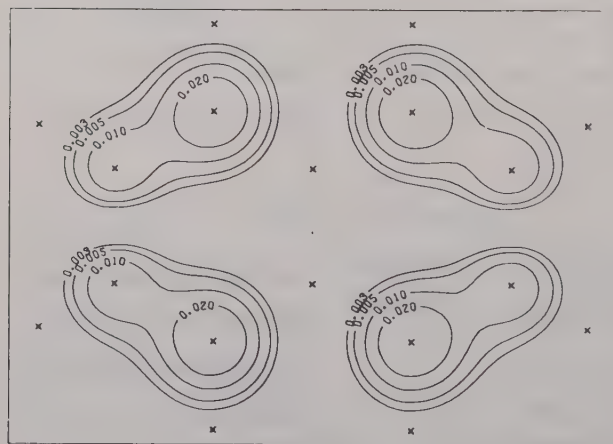


Abb. 11:

Elektronendichte des HOMO von Naphthalin (in $e/a.u.^3$) in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt

b) Orbitale (HOMOs)

In Abbildung 12 sind die Elektronendichten (CNDO/2D-Methode) der HOMOs von 10 und 11 dargestellt (die Linien gleicher Elektronendichte (in $e/a.u.^3$) verlaufen in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt). Die Ladungsdichte am Arsen ist in beiden Orbitalen diffus. Die Knotenflächen zeigen einen unterschiedlichen Verlauf, und während im HOMO von 10 die Ladungsdichte an den Atomen C_2 , C_4 und C_7 gegenüber dem HOMO von Naphthalin (s. Abb. 11) zunimmt, steigt sie im HOMO von 11 an C_1 , C_6 und C_{10} . In Oberein-

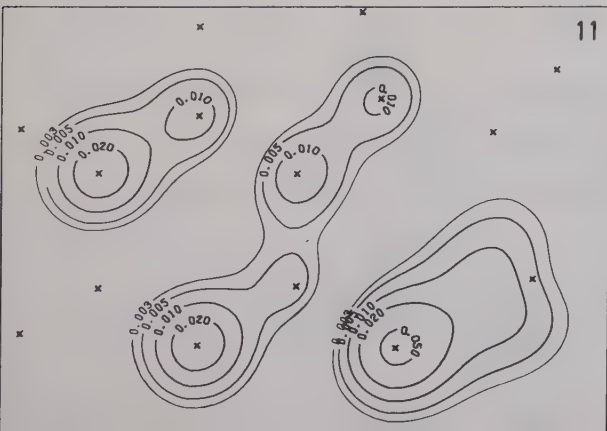
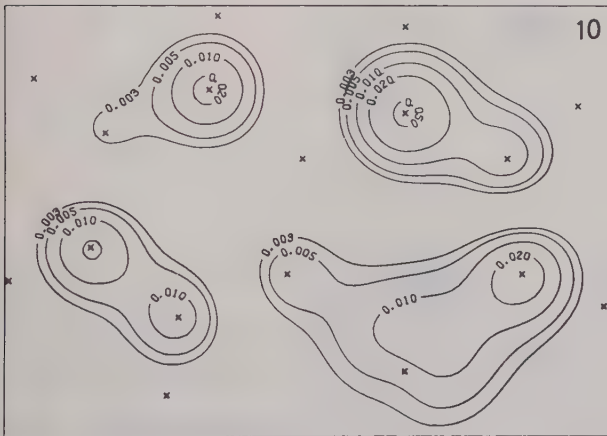


Abb. 12:

Elektronendichte (in $e/a.u.^3$) der HOMOs von 1-Arsanaphthalin (10) und 2-Arsanaphthalin (11) in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt.

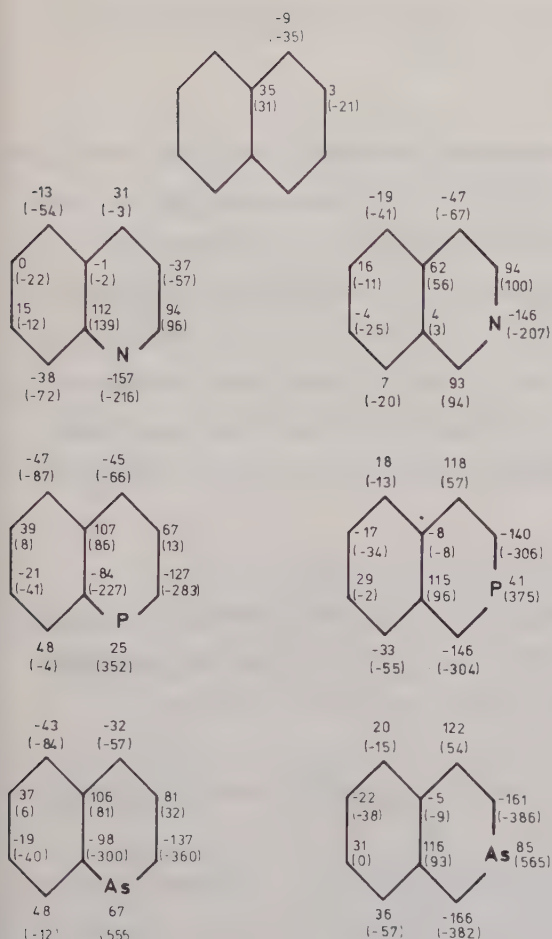


Abb. 14:

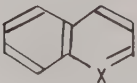
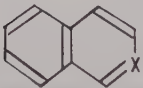
Ladungsverteilungsdiagramme (in $10^{-3} e$) der Atomladungen von 1-Arsanaphthalin (10) und 2-Arsanaphthalin (11) sowie Stickstoff- und Phosphorhomologen und Naphthalin, berechnet mit der CNDO/2-Methode (Werte in Klammern mit der CNDO/2D-Methode)

und 11 stark positiv (s. Abb. 14, Atomladungen (in $10^{-3} e$), berechnet mit der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode), und zwar noch positiver als die des Phosphoratoms in den homologen Phosphorverbindungen. Die Atomladungen der CNDO/2D-Methode weisen, wie schon vorher festgestellt (s. Abs. 3.4.2.), i.a. bedeutend höhere Beträge auf als die der CNDO/2-Methode. Bei beiden Verfahren zeigt die Abbildung 14, daß die Ladung des Arsens (bzw. Phosphors) im

Vergleich zu Arsenin (Phosphorin) (s. Abb. 8) in 1-Stellung stärker kompensiert wird als in 2-Stellung.

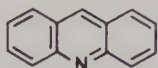
Die Dipolmomente von 10, 11 und den homologen Stickstoff- bzw. Phosphorverbindungen sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Bis auf das Dipolmoment von 10 sind die Beträge der Dipolmomente der CNDO/2D-Methode generell kleiner als die der CNDO/2-Methode. Die CNDO/2D-Methode liefert für 10 und 11 in beiden Fällen bemerkenswert größere Dipolmomente als für die homologen Phosphorverbindungen; diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit den weitaus größeren Atomladungen des Arsens gegenüber dem Phosphoratom (s. Abb. 14).

Tabelle 12: Dipolmomente (in Debye) von 1-Arsanaphthalin, 2-Arsanaphthalin, sowie den Stickstoff- und Phosphorhomologen, mit der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode

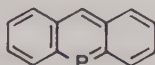
	CNDO/2	CNDO/2D	Exp.	Lit.
N	2.21	1.65	2.19	77
P	1.24	1.08	—	
As	1.44	1.65	—	
				
N	2.16	1.69	2.60	77
P	1.73	0.70	—	
As	1.70	0.95	—	

4.3. Die Elektronenstruktur von 9-Arsaanthracen

Die Verbindungen 9-Arsaanthracen (4) ^{65,66} und 10-Phenyl-9-Arsaanthracen (5) ⁶⁷ sind dargestellt worden. Das unsubstituierte Arsaanthracen ist allerdings nur in Lösung stabil ⁶⁵. Die Elektronenstruktur von 4 wird mit der CNDO/2- (bzw. CNDO/2D-) -Methode berechnet, und die Ergebnisse werden diskutiert im Zusammenhang mit den Berechnungen von Acridin (12) und 9-Phosphaanthracen (13). Für die Berechnung von 12, 13 und 4 werden Bindungslängen und Bindungswinkel von 12 ⁷¹, Phosphorin (2, s. Abs. 4.1.) und Arsenin (3, s. Abs. 4.1.) zugrunde gelegt.



12



13

a) Orbitalenergien (HOMOs)

In Abbildung 15 sind die Orbitalenergien der HOMOs der Anthracenderivate 12, 13 und 4 zusammen mit den Energien der $b_1(\pi)$ -MOs der Benzolderivate 1, 2 und 3 (s. Abs. 4.1.) dargestellt. Die Energien der MOs zeigen in beiden Reihen den gleichen Verlauf, jedoch sind die Energieunterschiede bei den HOMOs der Anthracenderivate geringer. Die Übereinstimmung des Energieverlaufs der HOMOs von 12, 13 und 4 mit den $b_1(\pi)$ -MOs von 1 bis 3 ist auf die verwandte Symmetrie der Orbitale zurückzuführen: die HOMOs von 12, 13 und 4 haben die



$b_1(\pi)$



$b_{2g}(\pi)$

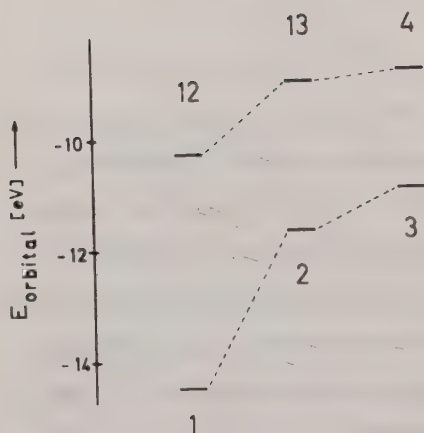


Abb. 15:

Orbitalenergien der HOMOs von Acridin (12), 9-Phosphaanthracen (13) und 9-Arsaanthracen (4) und der $b_1(\pi)$ -MOs von Pyridin (1), Phosphorin (2) und Arsenin (3)

Symmetrie $b_{2g}(\pi)$. Es ist jedoch eine Erhöhung der Orbitalenergie beim Vergleich des $b_1(\pi)$ -MOs eines Benzolderivats (1, 2 oder 3) mit dem $b_{2g}(\pi)$ -MO des entsprechenden Dibenzokondensats (12, 13 oder 4) von 2 bis 4 eV festzustellen. Diese Energieanhebung des π -MOs durch die Benzokondensation führt zu einer Orbitalsequenz, bei der das $b_{2g}(\pi)$ -MO bei allen drei Anthracenderivaten zugleich das HOMO ist (vgl. dagegen Pyridin, Abs. 4.1.). Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit gemessenen Ionisierungspotentialen⁸³ der 10-Phenylderivate von 12, 13 und 4.

b) Orbitale (HOMOs)

Die Abbildung 16 zeigt die mit der CNDO/2D-Methode berechnete Elektronendichte (in e/a.u.³) der HOMOs von 12, 13 und 4 (die Schnittfläche liegt 1 a.u. über der Molekülebene). Von der Stickstoff- zur Arsenverbindung wird die Elektronendichte im Bereich des Heteroatoms immer geringer. Die Dichteverteilung im Bereich des mittleren Ringes ist fast identisch mit der der $b_1(\pi)$ -MOs von 1 bis 3

12

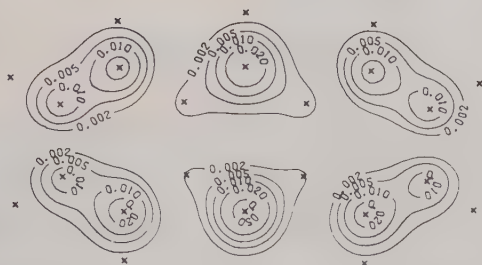
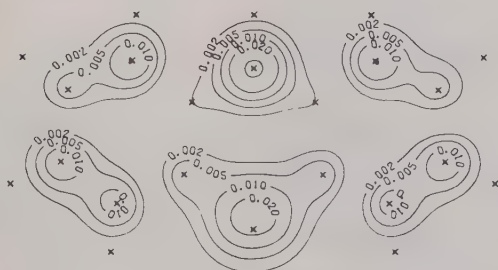


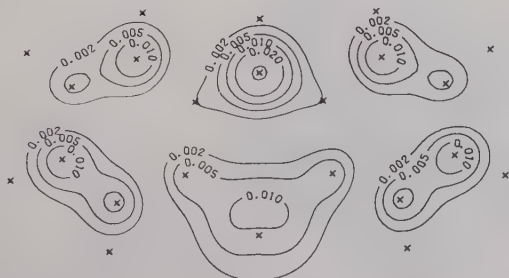
Abb. 16:

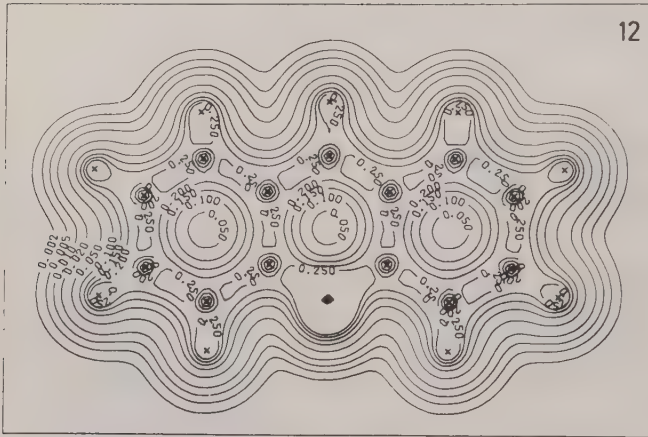
Elektronendichte
(in $e/a.u.^3$) der
HOMOs von Acridin
(12), 9-Phospha-
anthracen (13)
und 9-Arsaanthra-
cen (4) in einer
Ebene, die 1 a.u.
über der Molekül-
ebene liegt

13



4

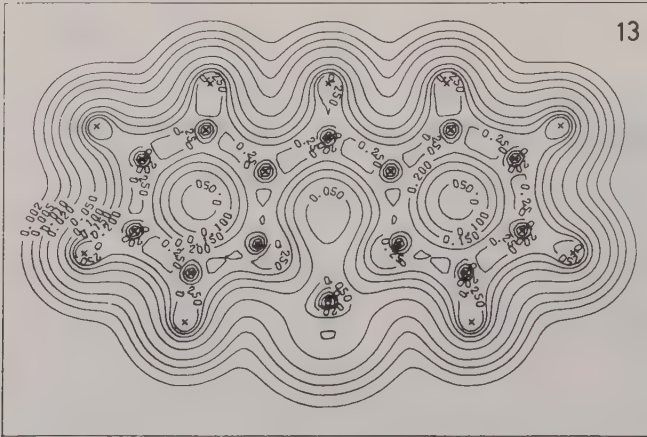




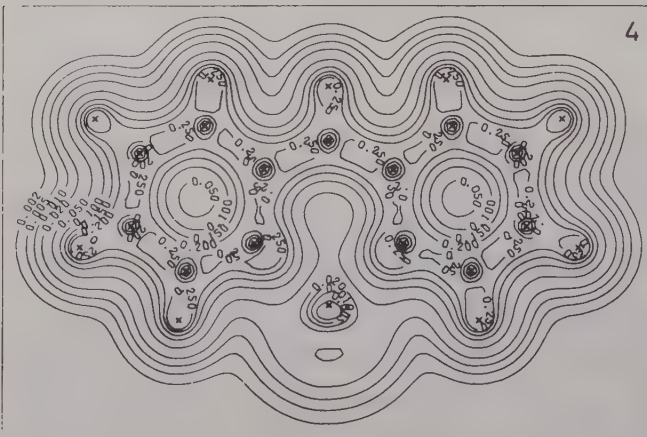
12

Abb. 17:

Valenzelektronen-
dichte (in e/a.u.³),
von Acridin (12),
9-Phosphaanthracen
(13) und 9-Arsa-
anthracen (4) in
der Molekülebene



13

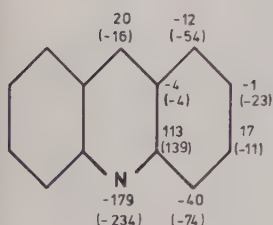


4

(s. Abb. 6). Die Elektronendichte in den äußeren Benzolringen nimmt von 12 nach 4 stetig und merklich ab.

c) Elektronendichte (Dipolmoment)

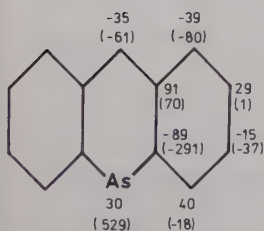
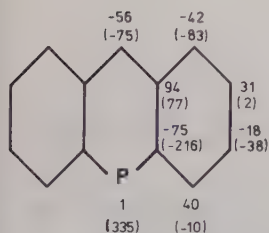
Die gesamte Valenzelektronendichte von 12, 13 und 4, berechnet mit der CNDO/2D-Methode, ist in Abbildung 17 dargestellt (Elektronendichte (in e/a.u.³) in der Molekülebene). Wesentliche Unterschiede sind nur im Bereich des Heteroatoms festzustellen. Dort nimmt die σ -Elektronendichte von 12 nach 13 stark, von 13 nach 4 leicht ab. Dasselbe gilt, wie die Ladungsverteilungsdiagramme in Abbildung 18 (mit der CNDO/2- bzw. CNDO/2D-Methode berechnete Atomladungen (in 10^{-3} e)) zeigen, für die Atomladungen der Heteroatome.



Die Dipolmomente der Gesamtladungsdichten aus CNDO/2- und CNDO/2D-Berechnungen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Werte zeigen, wie auch bei den Benzolderivaten 1 bis 3 (s. Abs. 4.1.), eine starke Ab-

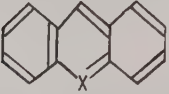
Abb. 18:

Ladungsverteilungsdiagramme (in 10^{-3} e) der Atomladungen aus CNDO/2-Berechnungen von Acridin, 9-Phosphaanthracen und 9-Arsaanthracen (CNDO/2D-Werte in Klammern)



hängigkeit vom Heteroatom. Bei den mit der CNDO/2D-Methode berechneten Dipolmomenten tritt von 12 nach 13 eine Vorzeichenumkehr auf, das Dipolmoment weist infolge der stark positiven Atomladungen (s. Abb. 18) in 13 und 4 auf das Heteroatom.

Tabelle 13: Dipolmomente (in Debye) von Acridin, 9-Phosphaanthracen und 9-Arsaanthracen, berechnet mit der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode

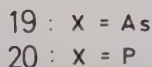
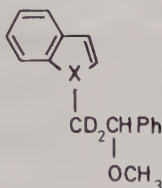
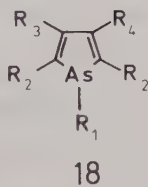
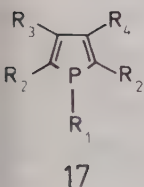
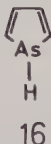
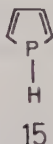
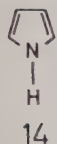
	CNDO/2	CNDO/2D	Exp.	Lit.
N	2.36	1.71	1.94-2.13	77
P	0.47	-0.77	—	
As	0.46	-1.15	—	

4.4. Die Elektronenstruktur von Phosphol und Arsol

Von den höheren Homologen des Pyrrols (14), Phosphol (15) und Arsol (16) existieren bisher nur die Substitutionsprodukte 17^{84,85} und 18^{86,87}. Röntgenstrukturdaten von 17a ($R_1 = R_2 = \text{Ph}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$)⁸⁸ und 17b ($R_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$)⁸⁹ sind bekannt.

Konjugationsenergien von 15 und 16 wurden mit der HMO-Methode⁹⁰ und Inversionsbarrieren von 17c ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$) und 17d ($R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$) mit einer geeignet parametrisier-

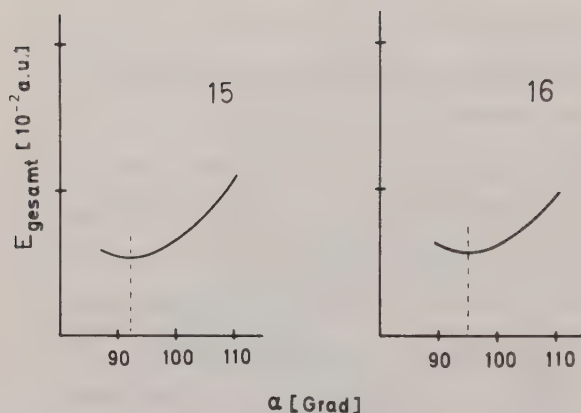
ten CNDO/2-Methode⁹¹ berechnet. Die Elektronenstruktur von 15 und 16 wird mit der CNDO/2- bzw. CNDO/2D-Methode umfassend untersucht. In die Diskussion der Ergebnisse werden Berechnungen von 14 einbezogen.



a) Struktur (Konformation, Inversionsbarriere)

Den Berechnungen von 15 liegen die gemessenen Strukturdaten (im Fünfring) von 17a und 17b zugrunde. In 16 werden diese Daten mit einer C-As-Bindungslänge von $1.872 \text{ \AA}$ ⁶⁹ und einem C_2AsC_5 -Bindungswinkel von 88.6° kombiniert. Für den Winkel zwischen Ringebene und X-H-Bindung ($X = \text{P}$ und As) (α) (entsprechend den stabilsten Konformationen von 15 und 16) findet man 92° in 15 und 95° in 16 (s.

Abb. 19:



Gesamtenergie (E_{gesamt}) von Phosphol (15) und Arsol (16) als Funktion des Winkels zwischen Ringebene und X-H-Bindung (α). Die Energieminima sind durch gestrichelte Geraden gekennzeichnet.

Abb. 19, Gesamtenergie (in 10^{-2} a.u.) als Funktion des Winkels α). Die Inversionsbarriere (Energiedifferenz zwischen pyramidaler (stabilster) und planarer Konformation) ist in 16 3.4 kcal/Mol größer als in 15. Der entsprechende experimentelle Unterschied zwischen AsH_3 und PH_3 ist 2 bis 7 kcal/Mol⁹² und zwischen 19 und 20 11.5 kcal/Mol⁹³.

b) Orbitalenergien, Orbitalsequenz

In Abbildung 20 werden die Energien der beiden obersten besetzten Orbitale in den planaren und pyramidalen Konformationen von 15 und 16 miteinander verglichen. Die einsamen Elektronenpaare (n-MOs) sind gegenüber den entsprechenden $b_1(\pi)$ -MOs wesentlich stabiler. Abbildung 21 zeigt das berechnete Korrelationsdiagramm von 14 bis 16 (diesen und allen weiteren Ergebnissen liegen die Grundzustandskonformationen zugrunde: pyramidal für 15 und 16, und planar für 14). Von 14 nach 15 wird eine dem Orbitaltausch von Pyridin (1)

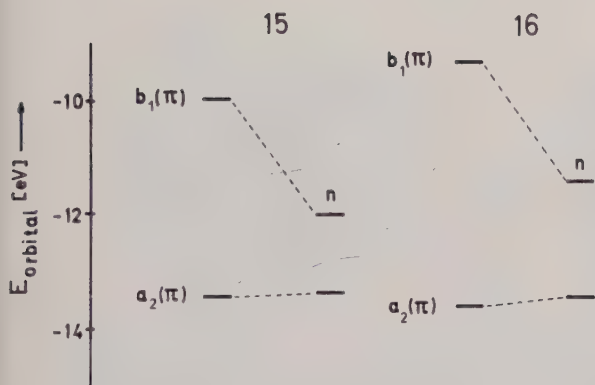


Abb. 20:

Vergleich der Orbitalenergien der beiden obersten besetzten MOs in den planaren und pyramidalen Konformationen von Phosphol (15) und Arsol (16)

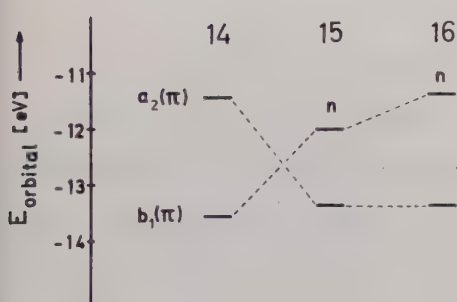


Abb. 21:

Berechnetes Korrelationsdiagramm der beiden obersten besetzten MOs in Pyrrol (14), Phosphol (15) und Arsol (16)

nach Phosphorin (2)⁷⁰ entsprechende Sequenzumkehr festgestellt.

c) Orbitale

Abbildung 22 zeigt die mit der CNDO/2D-Methode berechneten Elektronendichten des $b_1(\pi)$ -MOs in 14 und der entsprechenden einsamen Elektronenpaare in 15 und 16 und Abbildung 23 die Elektronendichten des $a_2(\pi)$ -MOs in 14 und der entsprechenden MOs in 15 und 16 (die Linien gleicher Elektronendichten (in e/a.u.³) in Abb. 22 verlaufen in der Symmetrieebene senkrecht zur Molekülebene und in

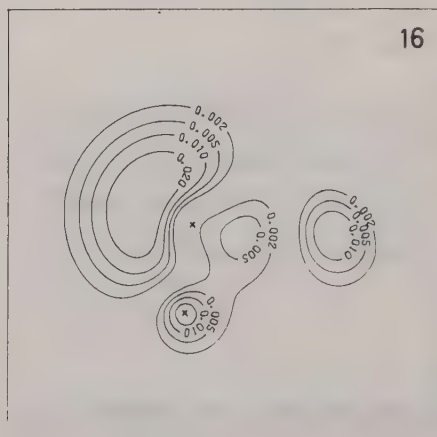
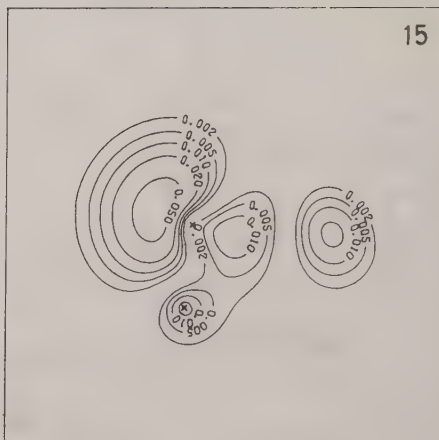
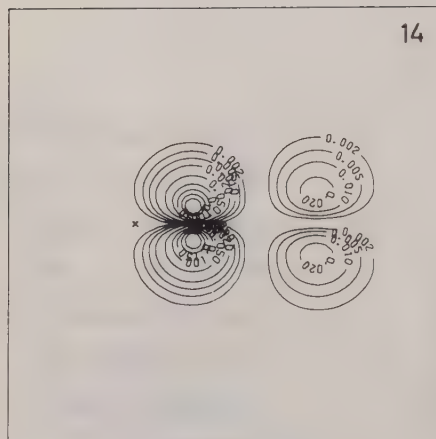


Abb. 22:

Elektronendichte des $b_1(\pi)$ -MOs in Pyrrol (14) und der entsprechenden einsamen Elektronenpaare in Phosphol (15) und Arsol (16) (Linien gleicher Elektronendichte (in e/a.u.³) in der Symmetrieebene senkrecht zur Molekülebene)

Abb. 23 in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt). Die einsamen Elektronenpaare in 15 und 16 sind nicht lokalisiert und unter einem Winkel von etwa 155° (bezogen auf die Molekülebene) von den Ringen weggerichtet. Die Elektronendichteverteilung in den C-C-Bindungen der $a_2(\pi)$ -MOs von 14 bis 16 ist praktisch identisch. Die Dichten um die Atome C_2 und C_5 sind in 15 und 16 jedoch einander wesentlich ferner als in 14. Die Konjugation des π -Systems mit

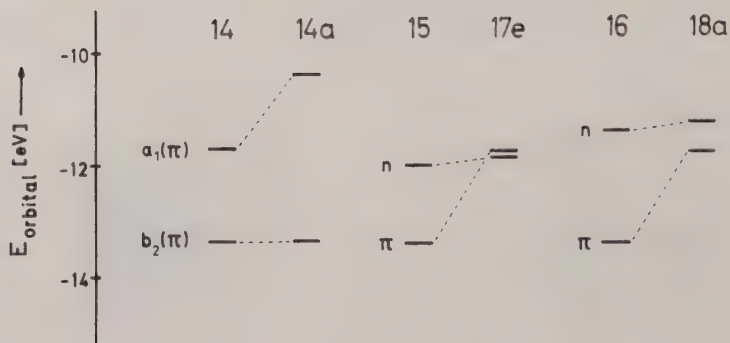


Abb. 24: Korrelationsdiagramm der beiden obersten besetzten MOs von Pyrrol (14) und 2.5-Dimethylpyrrol (14a), von Phosphol (15) und 2.5-Dimethylphosphol (17e) und von Arsol (16) und 2.5-Dimethylarsol (18a)

$R_4 = H$, $R_2 = Me$) angegeben. In Übereinstimmung mit Abbildung 23 (MOs mit großen Elektronendichten an C_2 und C_5) werden die $a_2(\pi)$ -MOs stark durch die Methyl-Substituenten angehoben. Die $b_1(\pi)$ - bzw. n -MOs bleiben praktisch unbeeinflusst (nach hier nicht gezeigten Schnitten in der Molekülebene verläuft bei diesen MOs eine Knotenfläche im C_2 - und C_5 -Bereich). Photoelektronenspektroskopische Ergebnisse an 17f ($R_1 = Ph$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$) und 17g ($R_1 = Ph$, $R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = H$) lassen in Übereinstimmung mit Abbildung 24 in 17g auf die Sequenz (π/n) schließen⁹⁴. Die gleiche Sequenz ist auch für 18b ($R_1 = Ph$, $R_2 = Me$, $R_3 = R_4 = H$) wahrscheinlich⁹⁴. Vermutlich werden, methodisch bedingt, die n -MOs in 15 und 16 sowie ihren Derivaten zu energiereich berechnet.

e) Elektronendichte, Ladungsverteilung, Dipolmoment

Abbildung 25 zeigt die gesamte CNDO/2D-Valenzelektronendichte von

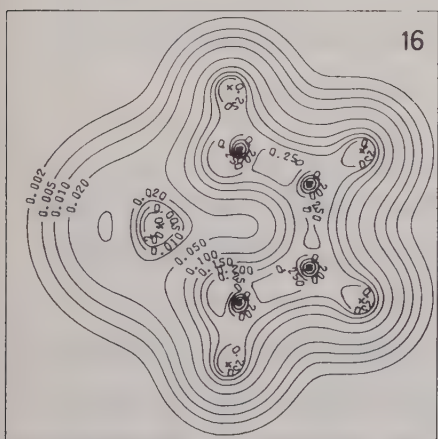
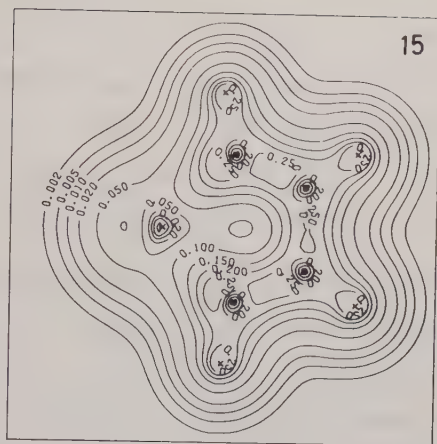
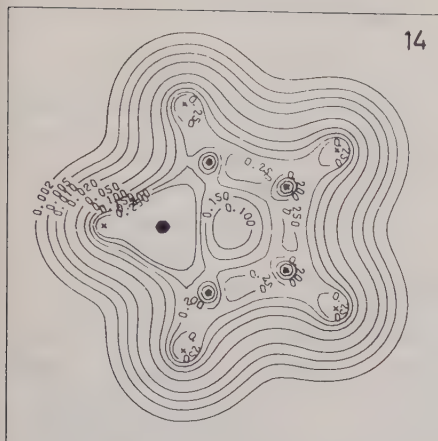


Abb. 25:

Gesamtelektronendichten (in $e/a.u.^3$) von Pyrrol (14), Phosphol (15) und Arsol (16) (die Schnittfläche liegt in der Molekülebene)

14 bis 16 (Elektronendichte (in $e/a.u.^3$) in der Molekülebene). Von 14 nach 15 und 16 nehmen die Dichten entsprechend den Sechsrings-Systemen (s. Abs. 4.1.) um das Heteroatom herum stark ab. Ebenfalls ganz analog wie bei den Sechsrings-Systemen⁷⁰ (s. Abs. 4.1.) kehrt sich das Vorzeichen der Atomladungen in 15 und 16 gegenüber 14 sowohl bei Berechnung mit der CNDO/2- als auch der CNDO/2D-Methode an allen Ringatomen um (s. Abb. 26).

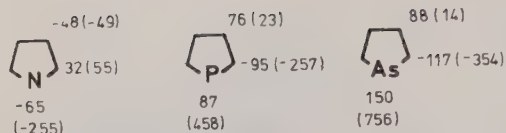


Abb. 26:

Diagramme der atomaren Ladungen (in $10^{-3} e$), berechnet mit der CNDO/2-Methode (CNDO/2D-Methode)

Die Dipolmomente der Gesamtladungsdichten von 14 bis 16 (CNDO/2-, CNDO/2D-Methode) sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Die mit der CNDO/2D-Methode berechneten Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Dipolmomenten, während die CNDO/2-Berechnungen zu große Werte liefern. Allerdings verursachen geringe Änderungen in 15 und 16 in Richtung auf eine planare Konformation eine starke Reduktion der berechneten Dipolmomente.

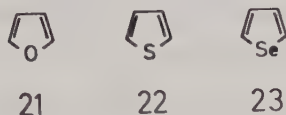
Tabelle 14: Mit der CNDO/2- und CNDO/2D-Methode berechnete Dipolmomente (in Debye) von Pyrrol, Phosphol und Arsol

	CNDO/2	CNDO/2D	Exp.	Lit.
N	2.11	1.79	1.6-1.8	77
P	2.68	1.36	17a:1.45 17h:1.23 17i:2.00	86 95 95
As	3.11	1.44	—	

(17h: 1-Butylphosphol, 17i: 1-Butyl-3.4-Dimethylphosphol)

4.5. Die Elektronenstruktur von Selenophen

Die nächst höhere homologe Verbindung des Furans (21) und Thiophens (22), das Selenophen (23), ist schon lange bekannt⁹⁶. Die Struktur von 23 wurde mikrowellenspektroskopisch bestimmt⁹⁷. Die Elektronenstruktur von 23 wird mit der CNDO/2- bzw. CNDO/2D-Methode untersucht; die numerischen Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den Berechnungen von 21 und 22 diskutiert.



a) Orbitalenergien, Orbitalsequenz

Die Orbitalenergien der beiden obersten besetzten π -MOs in 21 bis 23 sind in Abbildung 27 dargestellt. Ähnlich wie bei der Reihe Pyridin (1), Phosphorin (2) und Arsenin (3) (s. Abs. 4.1.) ist ein ständiges Ansteigen der Orbitalenergie des $b_1(\pi)$ -MOs von 21 nach 23 zu beobachten; dies führt beim Übergang von 21 nach 22 zu einer Sequenzumkehr mit dem $a_2(\pi)$ -MO. Das Absinken des $a_2(\pi)$ -MOs vom Furan zum Thiophen, bzw. Selenophen, wird zum Teil dadurch verur-

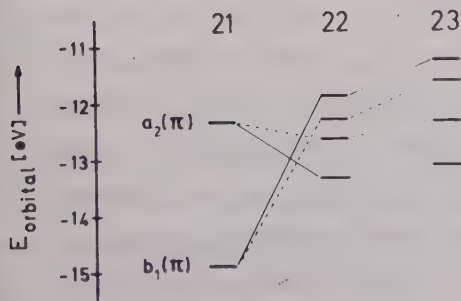


Abb. 27:

Korrelationsdiagramm der beiden obersten besetzten MOs in Furan (21), Thiophen (22) und Selenophen (23) (ausgezogene Linien: spd-Basis; gestrichelte Linien: sp-Basis)

sacht, daß d-Orbitale am Schwefel-, bzw. Selenatom, die Knotenfläche des $a_2(\pi)$ -MOs (s. Abs. 4.5.b) konjugativ überbrücken. Um den Einfluß der d-Funktionen zu bestimmen, werden die Orbitalenergien von 22 und 23 unter Ausschluß von d-Orbitalen (sp-Basis) berechnet (diese Orbitalenergien sind in Abb. 27 durch gestrichelte Linien miteinander verbunden). Bei 22 liegen nun beide π -MOs dicht beieinander; kürzlich erschienene Arbeiten^{98,99} über ab initio-Berechnungen von 22 deuten darauf hin, daß das $a_2(\pi)$ -MO sogar um 0.3 eV über dem $b_1(\pi)$ -MO liegt. Die Orbitalsequenz $a_2(\pi)/b_1(\pi)$ bei 22 wird auch durch UV-spektroskopische¹⁰⁰, ESCA-¹⁰¹ und photoelektronenspektroskopische¹⁰² Untersuchungen bestätigt. Das Photoelektronenspektrum¹⁰² von 23 weist auf Entartung der beiden π -MOs hin. Die verkehrte Wiedergabe der relativen Lage der Orbitalenergien zueinander durch die CNDO/2-Methode ist hauptsächlich auf den zu großen Einfluß der d-Orbitale (spd-Basis) zurückzuführen.

b) Orbitale

Abbildung 28 zeigt die CNDO/2D-Elektronendichte der $b_1(\pi)$ -MOs und Abbildung 29 die der $a_2(\pi)$ -MOs in 21 bis 23 (Linien gleicher Elektronendichte (in e/a.u.³) in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt). Die Elektronendichte der $b_1(\pi)$ -MOs nimmt von 21 nach 23 im Bereich des Heteroatoms kontinuierlich ab, die Knotenfläche verlagert sich zum Ring hin. Die Elektronendichte der $a_2(\pi)$ -MOs ist im Bereich der Kohlenstoffatome bei allen drei Verbindungen sehr ähnlich, obwohl die Atome C₂ und C₅ bei 22 und 23 wesentlich weiter voneinander entfernt sind als bei 21. Die Elektronendichte im Bereich des Schwefel- bzw. Selenatoms in 22 und 23 nahe der Knotenfläche ist auf $p_\pi d_\pi$ -Konjugation zurückzuführen.

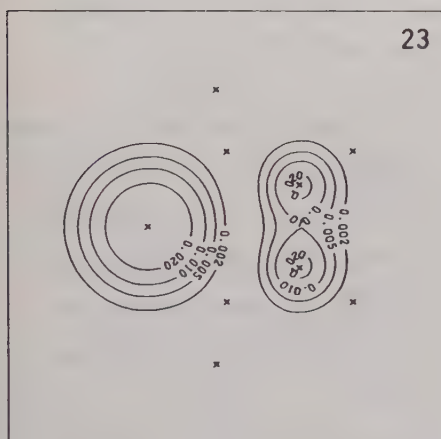
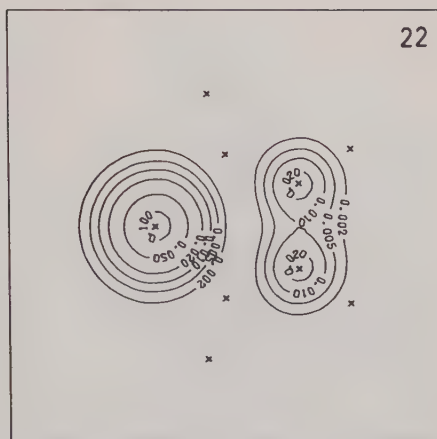
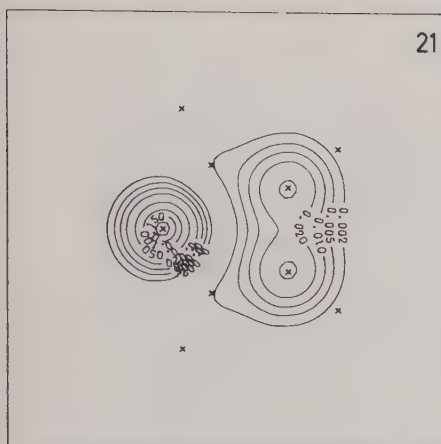


Abb. 28:

Elektronendichten der $b_1(\pi)$ -MOS von Furan (21), Thiophen (22) und Selenophen (23) (Linien gleicher Elektronendichte (in e/a.u.³) in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt)

Ein Vergleich mit der Elektronendichtedarstellung des mit einer ab initio-Methode berechneten $a_2(\pi)$ -MOs von 22⁹⁸ ergibt eine zu große CNDO/2D-Elektronendichte im Bereich des Schwefelatoms. Ein Überschuß an Elektronendichte im Bereich des Heteroatoms ist auch beim $a_2(\pi)$ -MO von 23 anzunehmen und eine Folge zu starker Population von d-Orbitalen (s. Abs. 4.5.a).

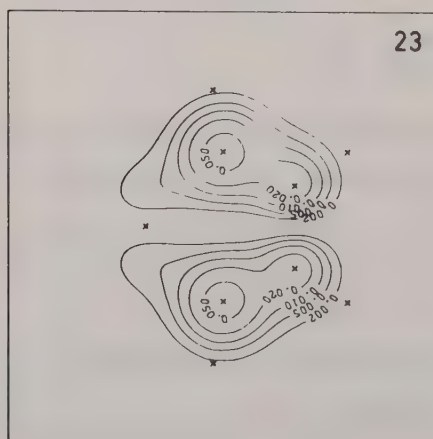
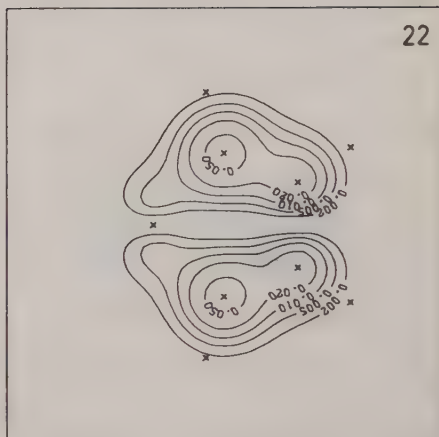
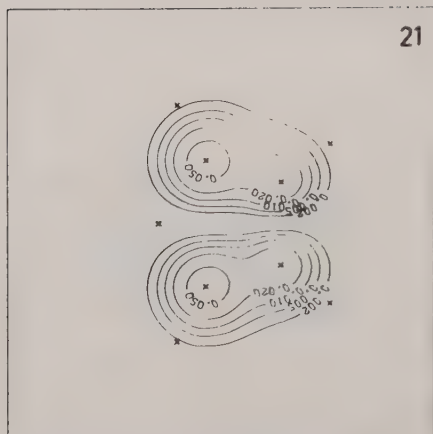


Abb. 29:

Elektronendichten der $a_2(\pi)$ -MOs von Furan (21), Thiophen (22) und Selenophen (23) (Linien gleicher Elektronendichte (in $e/a.u.^3$) in einer Ebene, die 1 a.u. über der Molekülebene liegt)

c) Elektronendichte, Ladungsverteilung, Dipolmoment

In Abbildung 30 sind die gesamten CNDO/2D-Valenzelektronendichten (in $e/a.u.^3$) von 21 bis 23 abgebildet (die Schnittfläche stimmt mit der Molekülebene überein). Die Elektronendichte im Bereich des Heteroatoms nimmt von 21 nach 23 stark ab. Dasselbe gilt, wie Ladungsverteilungsdiagramme (in $10^{-3} e$) der Abbildung 31 zeigen, für

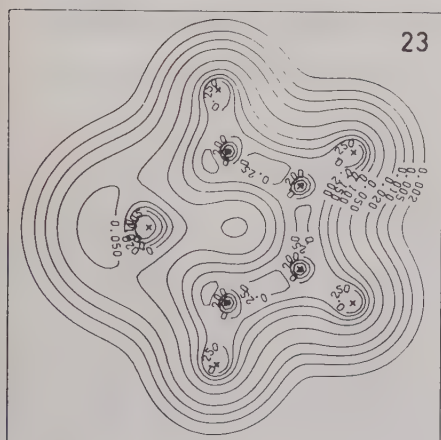
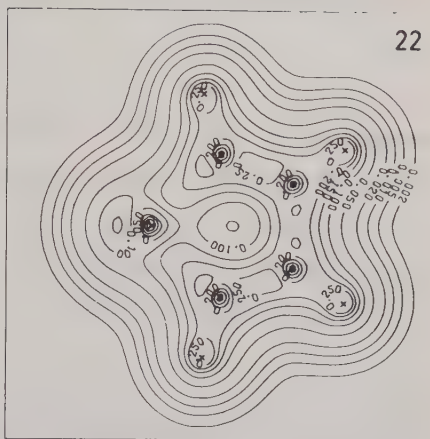
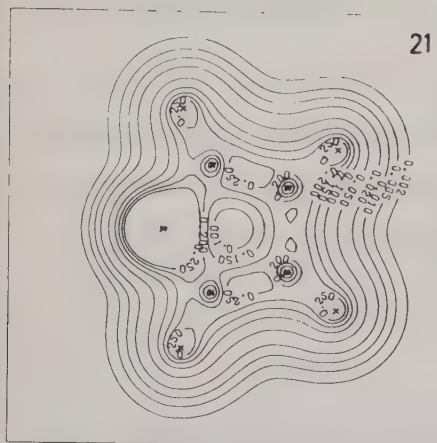
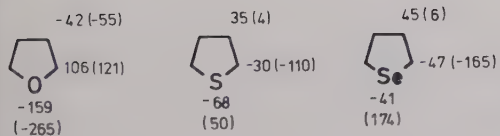


Abb. 30:

Gesamtelektronendichten (in e/a.u.³) von Furan (21), Thiophen (22) und Selenophen (23) (die Schnittfläche liegt in der Molekülebene)

Abb. 31:

Diagramme der atomaren Ladungen (in $10^{-3} e$) von Furan, Thiophen und Selenophen, berechnet mit der CNDO/2-Methode (CNDO/2D-Methode)



die atomaren Ladungen der Heteroatome. Die CNDO/2-Methode liefert einen Ladungsüberschuß am Schwefel- bzw. Selenatom in 22 und 23, wogegen man mit der CNDO/2D-Methode ein Ladungsdefizit erhält. Ein Vergleich der berechneten mit den experimentellen Dipolmomenten von 21 bis 23 (s. Tabelle 15) fällt zugunsten der Ladungsverteilung der CNDO/2D-Methode aus; im Gegensatz zu den Werten der CNDO/2-Methode stimmen die Dipolmomente der CNDO/2D-Methode gut mit den experimentellen Werten überein.

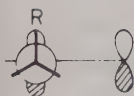
Tabelle 15: Dipolmomente (in Debye) von Furan, Thiophen und Se-
lenophen, berechnet mit der CNDO/2- und CNDO/2D-
Methode

	CNDO/2	CNDO/2D	Exp.	Lit.
O	0.85	0.67	0.661	103
S	1.32	0.46	0.55	77
Se	1.58	0.43	0.40	97

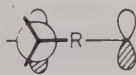
4.6. Konformation von β -Silyl- und β -Germyläthyl-Kation und Anion

Durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen^{104,105} wurde gezeigt, daß Trimethylallylsilan, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-CH=CH}_2$, und Trimethylallylgerman, $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{-CH=CH}_2$, in molekularen Konformationen (I, und nicht II, vgl. Darstellung dieser Konformationen) vorliegen, die bereits im Molekül¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Si-C-^{104,105,107,108} und Ge-C-^{104,105,108,109}-Hyperkonjugation ($\sigma\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Si-C/Ge-C-Bindungs-MOs und dem π -MO) zulassen. Nach einer kürzlich veröffentlichten qualitativen Überlegung¹¹⁰ sollen β -substituierte Äthylkationen $\text{XCH}_2\text{CH}_2^+$ immer dann in Konformation IV (vgl. die Darstellung dieser Konformation) vorliegen, wenn X elektronegativer als H ist. Ist X weniger elektronegativer als H, dann sollen die Kationen Konformation III (vgl. die Darstellung dieser Konformation) bevorzugen. Die entsprechenden Anionen, $\text{XCH}_2\text{CH}_2^-$, sollen sich gerade umgekehrt verhalten. Kation und Anion sollten also bei iden-

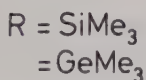
tischen Substituenten X stets in entgegengesetzten Konformationen vorliegen (III/IV).



I



II



III



IV

Untersucht werden das β -Silyl-äthylkation, $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^+$ (24), und -anion, $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^-$ (25), und die entsprechenden β -Germyl-äthylionen, $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^+$ (26) und $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^-$ (27). Nach voranstehenden Regeln würde man für beide Kationen Konformation

X = beliebiger Substituent

III und für beide Anionen Konformation IV erwarten. Die Voraussage, daß die Anionen nicht in Konformation III vorliegen sollen, befindet sich im Widerspruch mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen^{104,105} an Allylverbindungen, die ganz eindeutig die Konformation III entsprechende Konformation I bevorzugen. Die Analogie zwischen beiden Fällen tritt hervor, wenn man bedenkt, daß das π -System in den Anionen ein doppelt besetztes $2p_{\pi}$ -AO und in den Allylverbindungen ein doppelt besetztes Äthylen- π -MO ist. Um diesen Widerspruch zu klären (und um damit die Konformationsregeln für Äthylkationen und -anionen¹¹⁰ zu überprüfen) wird eine theoretische Untersuchung der Systeme 24 bis 27 mit der CNDO/2-Methode durchgeführt. Es wird gezeigt, daß die zu vereinfachten Regeln für $X = H_3Si$ und $X = H_3Ge$ versagen. Sowohl Kationen als auch Anionen sollten (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Allylverbindungen) in Konformation III vorliegen.

Es wird angenommen (gleiche Annahmen sind auch bei der Herleitung der Konformationsregeln verwendet worden¹¹⁰), daß Kationen und Anionen gleiche Geometrie haben (C_{α} planar, C_{β} tetraedrisch, Bindungslängen: $C-C = 1.534$ ¹¹¹, $C-H = 1.093$ ¹¹¹, $Si-C = 1.867$ ¹¹² und $Ge-C = 1.9453$ ¹¹³).

a) Gesamtenergie, Hyperkonjugationsenergie

Tabelle 16 enthält die für 24 bis 27 und Konformationen III und IV berechneten Gesamtenergien. In allen Fällen ist Konformation III stabiler als IV, wenn auch der Stabilitätsunterschied bei den Kationen bedeutend größer ist. Sowohl Kation als auch Anion werden in Konformation III mehr durch $X = H_3Ge$ als durch $X = H_3Si$ begün-

Tabelle 16: Gesamtenergien und relative Stabilitäten der β -Silyl- und β -Germyläthyl-Kationen und Anionen in den Konformationen III und IV

Verbindung	Gesamtenergie		Relative Stabilität	
	III (a.u.)	IV (a.u.)	III-IV (a.u.)	III-IV (kcal/Mol)
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^+$	-23.167	-23.111	-0.056	-34.9
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^-$	-23.487	-23.476	-0.011	-6.8
$\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^+$	-22.723	-22.657	-0.066	-41.3
$\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^-$	-23.036	-23.014	-0.022	-13.6

stigt.

Die Wechselwirkung zwischen H_3SiCH_2 und H_3GeCH_2 und dem $2p_\pi$ -Zentrum kann modellmäßig auf drei Mechanismen zurückgeführt werden:

- (i) eine induktive Beeinflussung des $2p_\pi$ -AO durch die Substituenten H_3SiCH_2 und H_3GeCH_2
- (ii) eine $\sigma\pi$ -konjugative Wechselwirkung (Hyperkonjugation) zwischen σ -MOs der H_3SiCH_2 - und H_3GeCH_2 -Gruppen und dem $2p_\pi$ -AO, und
- (iii) eine konjugative Wechselwirkung zwischen den d-AOs am Silizium- bzw. Germaniumatom und dem $2p_\pi$ -AO.

Es gibt eine elegante Methode¹¹⁴, die es ermöglicht, konjugative Wechselwirkungen (Wechselwirkungsmechanismen (ii) und (iii)) und induktive Wechselwirkungen (Wechselwirkungsmechanismus (i)) näherungsweise zu trennen. Sie besteht darin, alle Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ (s. Abs. 2.1.) zwischen denjenigen AOs, zwischen denen Konju-

gation aufgehoben werden soll, null zu setzen. Nach dieser Vorschrift werden alle Resonanzintegrale zwischen dem $2p_{\pi}$ -AO (am trigonal planaren Zentrum) und allen AOs, die an σ -Bindungen beteiligt sind, null gesetzt. Die Differenzen der Gesamtenergien zwischen den konjugativ gekoppelten (Tabelle 16) und so konjugativ entkoppelten Systemen (Ausschluß der Hyperkonjugation und der d - $2p_{\pi}$ -Wechselwirkung) sind in Tabelle 17 angegeben (Hyperkonjugationsenergien).

Ein Vergleich der relativen Stabilitäten der Konformationen III und IV in Tabelle 16 und 17 zeigt, daß diese durch konjugative Wechselwirkungen zwischen dem $2p_{\pi}$ -AO und den Substituenten H_3SiCH_2 und H_3GeCH_2 zu erklären sind (die relativen Stabilitäten in Tabelle 17 werden etwas zu groß erhalten, was vermutlich der angewandten Methode der Konjugationsunterbrechung zuzuschreiben ist).

Eine Abschätzung des $2p_{\pi}$ - d -Anteils (Wechselwirkungsmechanismus (iii)) an der konjugativen Wechselwirkung wird möglich, wenn man die relativen Stabilitäten der Konformationen III und IV ohne Berücksichtigung der d -AOs am Silizium- bzw. Germaniumatom (sp -Basis) berechnet (Tabelle 18) und diese dann mit den entsprechenden Werten der Tabelle 16, die mit Einschluß der d -AOs (spd -Basis) erhalten werden, vergleicht.

Der Vergleich zeigt, daß die d -AOs die Konformation IV relativ mehr stabilisieren als III. Läßt man die d -AOs unberücksichtigt, so wird III in allen Fällen relativ zu IV noch stabiler. Dieses Ergebnis zeigt, daß hyperkonjugativer Effekt (Wechselwirkungsmechanismus (ii)) und $2p_{\pi}$ - d -Effekt (Wechselwirkungsmechanismus (iii))

Tabelle 17: Differenz der Gesamtenergien mit und ohne konjugative Kopplung und relative Stabilisierung der β -Silyl- und β -Germyläthyl-Kationen und Anionen in den Konformationen III und IV (in kcal/Mol)

Verbindung	III	IV	III-IV
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^+$	-104.4	-64.4	-40.0
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^-$	-39.9	-26.3	-13.6
$\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^+$	-113.1	-65.4	-47.7
$\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^-$	-50.0	-27.3	-22.7

Tabelle 18: Gesamtenergien und relative Stabilitäten ohne Berücksichtigung von d-AOs am Silizium- bzw- Germaniumatom (sp-Basis) der β -Silyl- und β -Germyläthyl-Kationen und Anionen in den Konformationen III und IV

Verbindung	Gesamtenergie		Relative Stabilität	
	III (a.u.)	IV (a.u.)	III-IV (a.u.)	III-IV (kcal/Mol)
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^+$	-22.785	-22.725	-0.061	-38.0
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^-$	-23.065	-23.051	-0.014	-9.0
$\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^+$	-22.366	-22.293	-0.073	-45.8
$\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2^-$	-22.651	-22.615	-0.036	-22.8

einander entgegengerichtet sind und bestätigt die Rolle der Hyperkonjugation als eindeutig konformationsbestimmenden Mechanismus.

Als wesentlichen Punkt muß man dabei hervorheben, daß auch bei den Anionen Konformation III (C-Si- bzw. C-Ge-Hyperkonjugation) vor Konformation IV (C-H-Hyperkonjugation) hyperkonjugativ begünstigt ist.

b) Elektronendichteververschiebung durch Hyperkonjugation

Die mit der hyperkonjugativen Wechselwirkung verknüpften Elektronendichteänderungen (Differenz der Elektronendichten mit Konjugation (im wesentlichen Hyperkonjugation) und ohne Konjugation (Konjugationssperre)) sind in Abbildung 32 für das Kation 24 und Abbildung 33 für das Anion 25 dargestellt. Abbildung 32 (III) und Abbildung 33 (III) zeigen die Differenzdichten in der Ebene $\text{Si}^1-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha$ für Konformation III und Abbildung 32 (IV) und Abbildung 33 (IV) für Konformation IV in der dazu senkrechten Ebene, die durch C_α und C_β verläuft. Im Kation werden Elektronen vom Substituenten H_3SiCH_2 (bei III im wesentlichen aus dem Si-C-Bindungsbereich, bei IV aus den C-H-Bindungsbereichen) in den $2p_\pi$ -Bereich überführt. Im Anion wird umgekehrt die Dichte im $2p_\pi$ -Bereich vermindert und Elektronen werden zusätzlich im Substituenten H_3SiCH_2 untergebracht (es ist bemerkenswert, daß die Aufnahme der zusätzlichen Elektronen in III im wesentlichen auf der dem $2p_\pi$ -AO abgewandten Seite erfolgt).

c) Wechselwirkungsmechanismus der Hyperkonjugation

Die bisherigen Ergebnisse (Gesamtenergien, Hyperkonjugationsenergien, Elektronendichten) zeigen, daß Si-C- und Ge-C-Hyperkonjugation nicht nur im Kation, sondern auch im Anion konformationsbe-

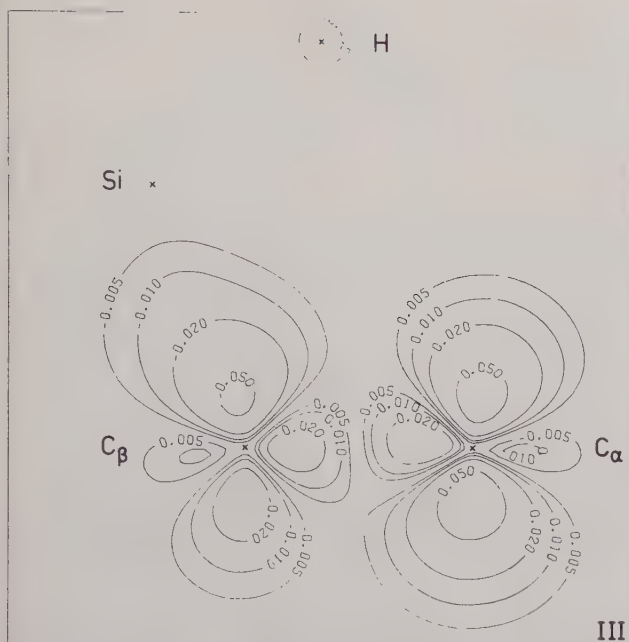
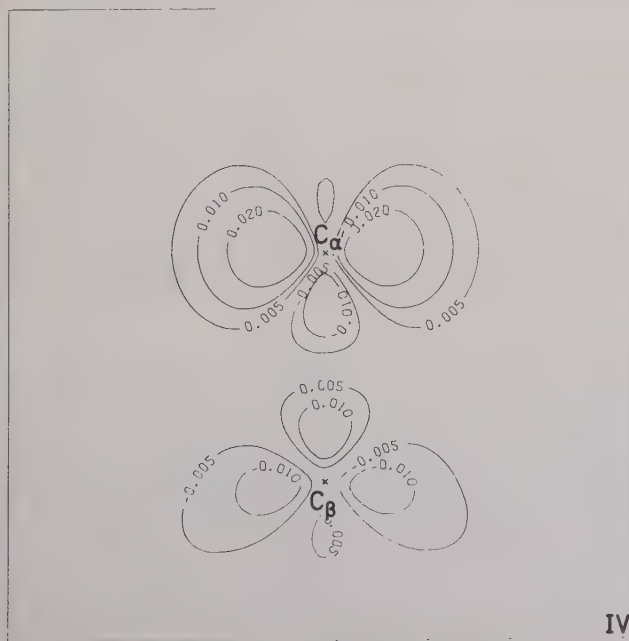


Abb. 32:

Darstellung der Differenzelektronendichten (Differenz der Elektronendichte mit und ohne Hyperkonjugation) des β -Silyl-äthylkations in den Konformationen III (Linien gleicher Differenzdichte (in e/a.u.³) in der durch die Atome Si, C_α und C_β festgelegten Ebene) und IV (Linien gleicher Elektronendichte in der dazu senkrechten Ebene durch C_α, C_β)



stimmend ist. Die Konformationserwartungen (nach den Konformationsregeln¹¹¹) für das Anion sind mit diesem Ergebnis im Widerspruch (s.o.). Es sollen nun die Ursachen für das Versagen der qualitativen Regeln für $X = H_3Si$ erläutert werden.

Abbildung 34 zeigt für das Kation 24 die unter Konjugationssperre erhaltene Energie des $2p_\pi$ -AO und die Energien derjenigen MOs im entkoppelten H_3SiCH_2 -Teil, die nach Symmetrie, Energie und Koeffizient (dieser soll möglichst groß sein) des $2p$ -AO an C_β für eine effektive Wechselwirkung mit dem $2p_\pi$ -Teil in den Konformationen III und IV geeignet sind. Nach störungstheoretischen Regeln ist die Wechselwirkung zwischen dem $2p_\pi$ -AO und den H_3SiCH_2 -MOs (Basis-MOs) groß, wenn die Energiedifferenz zwischen den Basis-MOs klein und die Überlappung groß ist. Die Wechselwirkung zwischen dem leeren $2p_\pi$ -AO und besetzten σ -MOs in H_3SiCH_2 wirkt (nach Einschalten der Konjugation) stabilisierend, da das leere $2p_\pi$ -AO zwar destabilisiert, dafür aber die besetzten H_3SiCH_2 -MOs stabilisiert werden. Die Zahlen unter den Energieniveaus sind die Koeffizienten, mit denen das $2p_\pi$ -AO (nach Einschalten der Konjugation) den angegebenen σ -MOs beimischt. Aus den beschriebenen Gründen folgt, daß Konformation III des Kations 24 am stabilsten (mehr und größere stabilisierende Beiträge in III als in IV) ist.

Betrachtet man das analoge Schema (Abbildung 35) für das Anion 25, so stellt man fest, daß sich in diesem Fall (doppelt besetztes $2p_\pi$ -AO) die Wechselwirkungen zwischen dem $2p_\pi$ -AO und den besetzten σ -MOs näherungsweise aufheben (das $2p_\pi$ -AO wird jeweils näherungsweise um den gleichen Betrag destabilisiert wie ein entsprechendes σ -MO in H_3SiCH_2 stabilisiert wird). Es bleiben die stabilisieren-

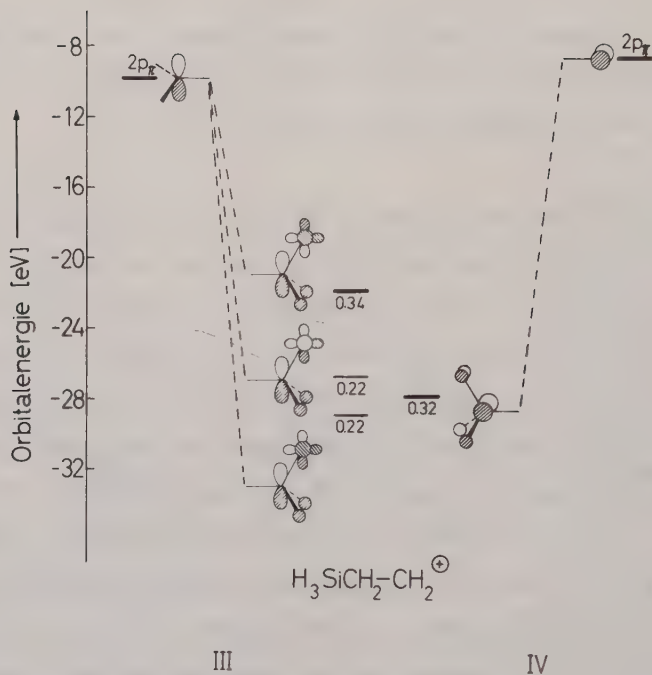


Abb. 34: $2p_\pi$ -AO und MOs im konjugativ entkoppelten H_3SiCH_2 -Teil des β -Silyläthylkations (24) in den Konformationen III und IV. Dar- gestellt sind die MOs, die nach Symmetrie, Energie und Koeffizient des $2p$ -AOs an C_β für eine effektive Wechselwirkung bei Kopplung an den $2p_\pi$ -Teil geeignet sind.

den Wechselwirkungen zwischen dem doppelt besetzten $2p_\pi$ -AO und den unbesetzten σ -MOs. Es gibt mehr und stärker stabilisierende Bei- träge in III als in IV. Deswegen ist das Anion 25 in Konformation III stabiler als in IV.

In Abbildung 34 und 35 sind einige Niveaus durch dickere Striche

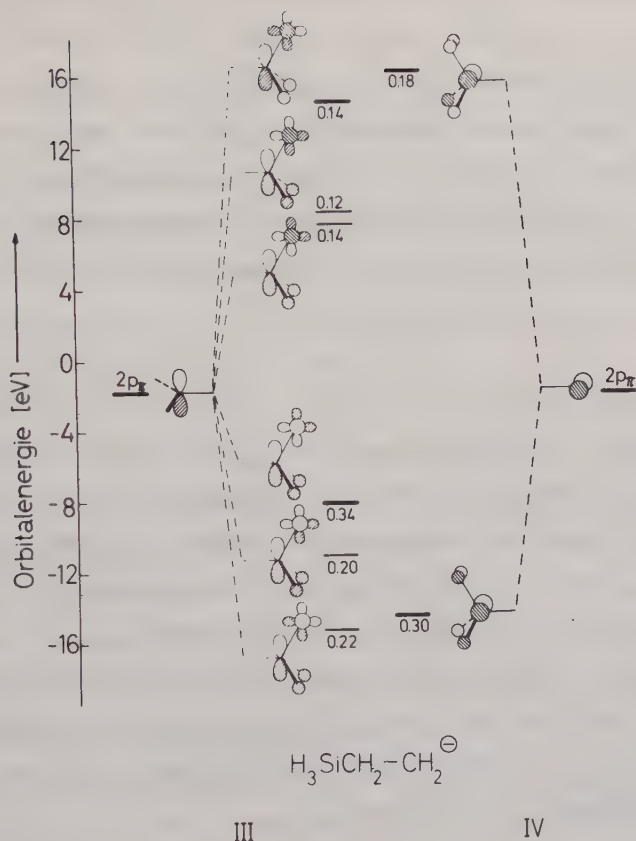


Abb. 35: Analoge (vgl. Text zu Abb. 34) Energie- und MO-Schemata des β -Silyläthylanions (25) in den Konformationen III und IV

hervorgehoben. Die zu diesen Niveaus gehörenden MOs sind direkt verwandt mit den bei der Herleitung der Konformationsregeln¹¹¹ zugrunde gelegten MOs der H_3C_β -Gruppe. Es wurde bei dieser Herleitung angenommen, daß durch Ersatz eines H-Atoms in H_3C_β durch X nur eine durch die unterschiedliche Elektronegativität von X be-

dingte Verschiebung der H_3C_β -MOs bewirkt wird. Diese Annahme ist unzutreffend, wie Abbildung 34 und 35 demonstrieren. Neben den nach ¹¹¹ erwarteten MOs (dickere Striche) existieren unter Wirkung von H_3Si weitere energiegünstige MOs, die eine zusätzliche Stabilisierung von Kation 24 und Anion 25 in Konformation III übernehmen können. Es ist ferner in Abbildung 35 bemerkenswert, daß das unbesetzte σ -MO (dicker Strich) in III energietiefer als in IV liegt.

Wie die Ergebnisse zeigen, ist es nicht zulässig, den Substituenteneinfluß in $\text{XCH}_2\text{CH}_2^+$ und $\text{XCH}_2\text{CH}_2^-$ nur durch die "Elektronegativität des Substituenten" zu beschreiben. Ein Substituent wie H_3Si oder H_3Ge verschiebt nicht nur vorgegebene H_3C -Niveaus (Elektronegativitätseffekt), sondern hat zusätzlich hoch liegende besetzte und tief liegende unbesetzte σ -MOs, die bei den konformativen Stabilitätsfragen berücksichtigt werden müssen. Es sind diese MOs, die auch das Anion (entgegen den Konformationsregeln) durch hyperkonjugative Kopplung ($\sigma\pi$ -Wechselwirkung) in Konformation III stabiler als in Konformation IV werden lassen.

5. Zusammenfassung

Die Berechnung von Moleküleigenschaften von Germanium-, Arsen-, Selen- und Bromverbindungen mit der erweiterten CNDO/2-Methode führt zu meist guten qualitativen und quantitativen Ergebnissen. Gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten kann bei den Bindungsenergien, den molekularen Geometrien, der relativen Lage der Ionisierungspotentiale und einem Teil der Multipolmomente festgestellt werden.

Abweichungen bei den Absolutbeträgen eines Teils der Ergebnisse sind auf methodische Mängel der CNDO/2-Methode zurückzuführen und bereits bei Verbindungen der vorangehenden Perioden beobachtet worden ³⁸. Nicht zuletzt verantwortlich für numerische Ergebnisse, die von den experimentellen Werten abweichen, ist die zu starke Berücksichtigung von d-Orbitalen bei der AO-Basis (spd-Basis), die sich sowohl auf die Orbitalenergien (s. Abs. 4.5.) als auch auf die Multipolmomente (s. Abs. 3.4.1.) in Form von übertriebenen "d-Effekten" auswirkt. Andererseits wird, wie schon bei Untersuchungen an Verbindungen der Elemente der dritten Periode ⁴, die Notwendigkeit der Berücksichtigung von d-Polarisationsfunktionen bei der Basis (s. Abs. 3.4.1. und 3.5.1.) festgestellt.

Die mit der CNDO/2-Methode berechneten Multipolmomente von Verbindungen der Elemente Germanium bis Brom werden, besonders bei wenig polaren Verbindungen, durch zu große Polarisationsbeiträge (hauptsächlich sp-Polarisation, s. Abs. 3.4.1.) und zu kleine Atomladungen (s. Abs. 4.5.) bestimmt. Durch die Verwendung der CNDO/2D-Methode können diese Mängel beseitigt und, auf Grund von

verbesserten Ladungsverteilungen ⁷⁶, befriedigende Multipolmomente erhalten werden (s. Abs. 3.5.2., 4.4. und 4.5.).

6. Literaturverzeichnis

- 1) J.A.Pople, D.P.Santry, G.A.Segal, J.chem.Phys. 43, S129 (1965)
- 2) J.A.Pople, G.A.Segal, J.chem.Phys. 43, S136 (1965)
- 3) J.A.Pople, G.A.Segal, J.chem.Phys. 44, 3289 (1966)
- 4) D.P.Santry, G.A.Segal, J.chem.Phys. 47, 158 (1967)
- 5) D.P.Santry, J.Am.chem.Soc. 90, 3309 (1968)
- 6) J.M.Sichel, M.A.Whitehead, Theoret.chim.Acta 7, 32 (1967); 11, 220 (1968); 11, 239 (1968); 11, 254 (1968); 11, 263 (1968)
- 7) H.Fischer, H.Kollmar, Theoret.chim.Acta 13, 213 (1969)
- 8) T.G.Edwards, Theoret.chim.Acta 27, 1 (1972)
- 9) V.Galasso, N.Trinajstić, Tetrahedron 28, 4419 (1972)
- 10) D.W.Clack, N.S.Hush, J.R.Yandle, J.chem.Phys. 57, 3503 (1972)
- 11) C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys. 23, 69 (1951)
- 12) J.A.Pople, D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, 1970
- 13) P.O.Löwdin, J.chem.Phys. 18, 365 (1950)
- 14) C.Giessner-Prettre, A.Pullman, Theoret.chim.Acta 11, 159 (1968)
- 15) D.D.Shillady, F.P.Billingsley, J.E.Bloor, Theoret.chim.Acta 21, 1 (1971)
- 16) J.C.Slater, Phys.Rev. 36, 57 (1930)
- 17) M.Ryshik, I.S.Gradstein, Summen-, Produkt- und Integral-Tafeln, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1957)
- 18) R.S.Mulliken, J.chem.Phys. 2, 782 (1934)
- 19) J.Hinze, H.H.Jaffé, J.phys.Chem. 67, 1501 (1963)
- 20) C.E.Moore, Atomic Energy Levels II, Natl.Bur.Std.Circ.No. 467 (1952)
- 21) R.S.Mulliken, J.chem.Phys. 23, 1833 (1955)
- 22) A.D.Buckingham, Quart.Rev. 13, 183 (1959)

- 23) H.Meyer, A.Schweig, Chem.Phys.Lett. 9, 451 (1971)
- 24) H.L.Hase, A.Schweig, Chem.Phys.Lett. 12, 238 (1971)
- 25) W.A.Yeranos, Moment Integral Calculations Program, QCPE No. 158
- 26) T.Koopmans, Physica 1, 104 (1934)
- 27) H.Neuert, H.Clasen, Z.Naturforsch.7A, 410 (1952)
- 28) S.Cradock, E.A.V.Ebsworth, Chem.Comm. 1971, 57
- 29) P.J.Basset, D.R.Lloyd, J.chem.Soc. (A) 1971, 641
- 30) W.R.Cullen, D.C.Frost, Canad.J.Chem. 40, 390, (1962)
- 31) W.C.Price, J.P.Teegan, A.D.Walsh, Proc.Roy.Soc. A 201, 600 (1950)
- 32) A.Magini, A.Trombetti, C.Zauli, J.chem.Soc. (B) 1967, 153
- 33) K.Watanabe, J.chem.Phys. 26, 542 (1957)
- 34) A.P.Irsa, L.Friedman, J.inorg.nucl.Chem. 6, 77 (1958)
- 35) R.Bralesford, P.V.Harris, W.C.Price, Proc.Roy.Soc. A 258, 459 (1960)
- 36) J.T.Herron, V.H.Dibeler, J.Amer.chem.Soc. 82, 1555 (1960)
- 37) J.Momigny, Bull.Soc.Chim.Belges 70, 241 (1961)
- 38) D.W.Davies, Chem.Phys.Lett. 2, 173 (1968)
- 39) L.P.Lindemann, M.K.Wilson, J.chem.Phys. 22, 1723 (1954)
- 40) G.S.Blevins, A.W.Jache, W.Gordy, Phys.Rev. 97, 684 (1955)
- 41) A.W.Jache, P.W.Moser, W.Gordy, J.chem.Phys. 25, 209 (1956)
- 42) S.M.Naude, H.Verleger, Proc.Phys.Soc. 63A, 470 (1950)
- 43) D.F.Smith, M.Tidwell, D.V.P.Williams, Phys.Rev. 77, 420 (1950)
- 44) D.F.Smith, M.Tidwell, D.V.P.Williams, Phys.Rev. 79, 1007 (1950)
- 45) J.M.Mays, B.P.Dailey, J.chem.Phys. 20, 1695 (1952)
- 46) C.C.Loomis, M.W.P.Strandberg, Phys.Rev. 81, 798 (1951)
- 47) A.D.Buckingham, R.E.Raab, J.chem.Soc. 1961, 5511
- 48) U.Grassi, Nuovo cimento 14, 461 (1937)
- 49) D.R.Lide, Spectrochim.Acta 15, 473 (1959)

- 50) V.G.Veselago, Optics and Spectroscopy 6, 286 (1959)
- 51) L.Chierici, H.Lumbroso, R.Passerini, Compt.rend. 237, 611 (1953)
- 52) K.T.Compton, C.T.Zahn, Phys.Rev. 23, 781 (1924)
- 53) R.G.Shulman, B.P.Dailey, C.H.Townes, Phys.Rev. 78, 145 (1950)
- 54) C.H.Townes, A.L.Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1955
- 55) D.F.Eagle, T.L.Weatherly, Q.Williams, J.chem.Phys. 30, 603 (1959)
- 56) J.A.C.Hugill, I.E.Coop, L.E.Sutton, Trans.Faraday Soc. 34, 1518 (1938)
- 57) L.G.Groves, S.Sugden, J.chem.Soc. 1937, 158
- 58) D.E.Stogryn, A.P.Stogryn, Mol.Phys. 11, 371 (1966)
- 59) W.H.Flygare, R.C.Benson, Mol.Phys. 20, 225 (1971)
- 60) J.J.Ewing, H.L.Tigelaar, W.H.Flygare, J.chem.Phys. 56, 1957 (1972)
- 61) S.L.Hartford, W.C.Allen, C.L.Norris, E.F.Pearson, W.H.Flygare, Chem.Phys.Lett. 18, 153 (1973)
- 62) W.Czieslik, D.Sutter, H.Dreizler, C.L.Norris, S.L.Rock, W.H.Flygare, Z.Naturforsch. 27A, 1691 (1972)
- 63) J.E.Bloor, Z.B.Maksic, Mol.Phys. 26, 397 (1973)
- 64) A.J.Ashe III, J.Amer.chem.Soc. 93, 3293 (1971)
- 65) P.Jutzi, K.Deuchert, Angew. Chem. 81, 1051 (1969)
- 66) H.Vermeer, F.Bickelhaupt, Angew.Chem. 81, 1052)
- 67) H.Vermeer, F.Bickelhaupt, Tetrahedron Letters 1970, 3255
- 68) G.Märkl, H.Hauptmann, J.Advena, Angew.Chem. 84, 440 (1972)
- 69) F.Sanz, J.J.Daly, Angew.Chem. 84, 679 (1972)
- 70) H.Oehling, A.Schweig, Tetrahedron Letters 1970, 4941
- 71) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society, London, 1958

- 72) J.C.J.Bart, J.J.Daly, Angew.Chem. 80, 843 (1968)
- 73) H.Oehling, W.Schäfer, A.Schweig, Angew.Chem. 83, 723 (1971);
A.Schweig, W.Schäfer, K.Dimroth, Angew.Chem. 84, 636 (1972)
- 74) C.Batich, E.Heilbronner, V.Hornung, A.J.Ashe III, D.T.Clark,
U.T.Cobley, D.Kilcast, I.Scanlan, J.Amer.chem.Soc. 95, 928
(1973)
- 75) H.Hahn, J.Radloff, Elektron.Rechenanl. 14, 128 (1972)
- 76) J.W.McIver, P.Coppens, D.Nowak, Chem.Phys.Lett. 11, 82 (1971)
- 77) A.L.McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W.H.Free-
man, San Francisco, 1963
- 78) R.L.Kuczkowski, A.J.Ashe III, J.Mol.Spectrosc. 42, 457 (1972)
- 79) G.Märkl, A.Merz, Tetrahedron Letters 1969, 1231
- 80) H.Kanter, K.Dimroth, Angew.Chem. 84, 1145 (1972)
- 81) W.Schäfer, Dissertation, Marburg, 1974
- 82) W.Schäfer, A.Schweig, G.Märkl, K.H.Heier, Tetrahedron Letters
39, 3743 (1973)
- 83) W.Schäfer, A.Schweig, F.Bickelhaupt, H.Vermeer, Angew.Chem. 84,
993 (1972)
- 84) F.C.Leavitt, T.A.Manuel, F.Johnson, L.U.Matternas, D.S.Lehman,
J.Amer.chem.Soc. 82, 5099 (1960)
- 85) G.Märkl, H.Hauptmann, Tetrahedron Letters 1968, 3257;
Angew.Chem. 84, 438 (1972); Angew.Chem. 84, 439 (1972)
- 86) A.N.Hughes, C.Srivanavit, J.Heterocycl.Chem. 7, 1 (1970)
- 87) F.Mathey, R.Mankowski-Favelier, Bull.Soc.Chim. 1970, 4433
- 88) W.P.Ozborn, R.A.Jakobson, J.C.Clardy, Chem.Comm. 1971, 1062
- 89) P.Coggon, J.F.Engel, A.T.McPhail, L.D.Quin, J.Amer.chem.Soc.
92, 5779 (1970)
- 90) D.A.Brown, J.chem.Soc. 1962, 929
- 91) A.Rauk, J.D.Andose, W.G.Frick, R.Tang, K.Mislow, J.Amer.chem.
Soc. 93, 6507 (1971)

- 92) R.E.Weston, J.Amer.chem.Soc. 76, 2645 (1954)
- 93) R.H.Bowman, K.Mislow, J.Amer.chem.Soc. 94, 2861 (1972)
- 94) W.Schäfer, A.Schweig, G.Märkl, H.Hauptmann, F.Mathey, Angew. Chem. 85, 140 (1973)
- 95) H.Lumbroso, D.M.Bertin, F.Mathey, Compt.rend. (C) 274, 100 (1972)
- 96) H.V.A.Briscoe, J.Peel, J.chem.Soc. 1928, 1741
- 97) R.D.Brown, F.R.Burden, P.D.Godfrey, J.Mol.Spectrosc. 25, 415 (1968)
- 98) U.Gelius, B.Roos, P.Siegbahn, Theoret.chim.Acta 27, 171 (1972)
- 99) D.T.Clark, D.R.Armstrong, Chem.Comm. 1970, 319
- 100) P.J.Derrick, L.Åsbrink, O.Edqvist, B.-Ö.Jonsson, E.Lindholm, Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Phys. 6, 177 (1971)
- 101) U.Gelius, C.J.Allen, G.Johansson, H.Siegbahn, D.A.Allison, K. Siegbahn, Physica Scripta 3, 237 (1971)
- 102) W.Schäfer, A.Schweig, S.Gronowitz, A.Taticchi, F.Fringuelli, Chem.Comm. 1973, 541
- 103) M.H.Sirvetz, J.chem.Phys. 19, 1609 (1951)
- 104) U.Weidner, A.Schweig, Angew.Chem. 84, 167 (1972); J.Organometal. Chem. 39, 261 (1972)
- 105) A.Schweig, U.Weidner, G.Manuel, J.Organometal.Chem. 54, 145 (1973)
- 106) T.G.Traylor, W.Hanstein, H.J.Berwin, N.A.Clinton, R.S.Brown, J.Amer.chem.Soc. 93, 5715 (1971); T.G.Traylor, H.J.Berwin, J. Jerkunica, M.L.Hall, Pure Appl.Chem. 30, 599 (1972)
- 107) C.Eaborn, S.H.Parker, J.chem.Soc. 1954, 939; C.Eaborn, J.chem. Soc. 1956, 4858; A.R.Bassindale, C.Eaborn, D.R.M.Walton, D.J. Young, J.Organometal.Chem. 20, 49 (1969)
- 108) A.W.P.Jarvie, Organometal.Chem.Rev. A6, 153 (1970)
- 109) C.G.Pitt, J.Organometal.Chem. 23, C 35 (1970)

- 110) R.Hoffmann, L.Radom, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer, W.J.Hehre, L. Salem, J.Amer.chem.Soc. 94, 6221 (1972)
- 111) H.C.Allen, E.K.Plyler, J.chem.Phys. 31, 1062 (1959)
- 112) R.W.Kilb, L.Pierce, J.chem.Phys. 27, 108 (1957)
- 113) V.W.Laurie, J.chem.Phys. 30, 1210 (1959)
- 114) N.C.Baird, Theoret.chim.Acta 16, 239 (1970)

Herrn Prof. Dr. Armin Schweig danke ich für das interessante Thema und für seine wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. H. Hahn und Herrn J. Radloff für die Bereitstellung der Programme zum Berechnen und Zeichnen von Niveaulinien. Den Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich für die interessanten Diskussionen.

Lebenslauf

Hans-Lothar Hase, geboren am 21.8.1947 in Korbach (Hessen)

1954 - 1958 Besuch der Volksschule in Korbach und Hofgeismar

1958 - 1966 Besuch der Albert-Schweitzer-Schule (Gymnasium) in Hofgeismar

7.11.1966 Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen
Zweig der Albert-Schweitzer Schule

17.11.1966 Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Univer-
sität Marburg

13.11.1968 Vordiplomprüfung in Chemie an der Philipps-Univer-
sität

16. 7.1970 Hauptdiplomprüfung in Chemie an der Philipps-Uni-
versität

1971 Diplomarbeit in der Gruppe von Prof.Dr.A.Schweig
"Quadrupolmomente von Molekülen, die Elemente bis
zur dritten Periode enthalten"

20.12.1971 Diplom in Chemie
Anschließend Beginn der Doktorarbeit

31. 8.1973 Eheschließung mit Gisela Nagel aus Frankenhain

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:
Aurich, Dehnicke, Deppe, Dimroth, Försterling, Haneke, Kirmse,
Kuhn, Madelung, Mahr, Nöth, Pfeil, Reichardt, Reinen, Rings-
dorf, Schmidt, Schneider, Schweig, Seelig, Walcher, Wills,
Witzel

